

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046512**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.03.21**

(21) Номер заявки  
**202192594**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.03.30**

(51) Int. Cl. **C25B 11/12** (2006.01)  
**C01B 32/05** (2017.01)  
**C01B 32/312** (2017.01)  
**H01G 11/24** (2013.01)  
**H01G 11/34** (2013.01)  
**H01G 11/86** (2013.01)

---

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОАКТИВИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИИ**

---

(31) **62/826,038**

(32) **2019.03.29**

(33) **US**

(43) **2022.03.24**

(86) **PCT/US2020/025648**

(87) **WO 2020/205697 2020.10.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**КОНТРОЛАМАТИКС  
КОРПОРЕЙШН (US)**

(56) **US-A-4273839**

JIANG, High Temperature Monolithic Biochar Supercapacitor Using Ionic Liquid Electrolyte, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 164, No. 8, 2017 [retrieved on 25 May 2020]. Retrieved from the Internet: <URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0211708jes/pdf>>. Pgs. H5043-H5048

**US-B2-10121563**

**US-A1-20160168726**

**EP-B1-2835362**

(72) Изобретатель:  
**Фаветта Дино, Чень Тао, Бун Эрик П.  
(US)**

(74) Представитель:  
**Костюшенкова М.Ю., Угрюмов В.М.,  
Христофоров А.А., Гизатуллин Ш.Ф.,  
Гизатуллина Е.М., Строкова О.В.,  
Парамонова К.В. (RU)**

---

(57) В изобретении описан способ обработки погруженного в электролит углеродсодержащего электрода из биоугля с помощью приложенного электрического потенциала и результирующего электрического тока, чтобы увеличить площадь поверхности пор электрода из биоугля и структуру пор, чтобы обеспечить очистку от нежелательных материалов и соединений изнутри электрода и, необязательно, нанести материалы на поверхность пор электрода, такие как графен или металлы, тем самым увеличивая способность электрода из биоугля к накоплению энергии при применении в составе устройства для накопления энергии. Примеры применения включают в себя электроды для ультраконденсатора, псевдоконденсатора, аккумуляторной батареи или топливного элемента, или для других абсорбирующих и/или десорбирующих систем.

---

**B1**

**046512**

**046512**

**B1**

### Уровень техники

#### 1. Перекрестная ссылка на родственную заявку

Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент "Способ производства высокоактивированного электрода путем электроактивации", которая была подана 29 марта 2019 г., и которой был присвоен серийный номер 62/826 038. Полное содержание вышеупомянутой предварительной заявки включено в настоящий документ путем ссылки.

#### 2. Область техники

Настоящее изобретение описывает способ обработки материала электрода с помощью приложенного электрического потенциала и электрического тока, чтобы обеспечить электролизную обработку электрода.

#### 3. уровень техники

В то время как альтернативная энергетика, возобновляемые источники энергии и электромобили становятся все более популярными, существующие технологии накопления энергии являются несовершенными, и они по-прежнему не будут удовлетворять растущие потребности в поглощении, накоплении и быстрой подаче электроэнергии, если не будет найдено какое-либо новое решение по накоплению энергии. Основное внимание уделяется химической структуре на основе лития для перезаряжаемых аккумуляторных батарей. Эти аккумуляторные батареи предусматривают применение химических реакций для накопления электрической энергии. Эти реакции протекают медленно и с выделением тепла, что вызывает внутреннюю потерю энергии. В большинстве вариантов осуществления аккумуляторной батареи один электрод имеет в своем составе значительное содержание углерода. Эффективность другого электрода является функцией площади его поверхности и объема пор, которые обеспечивают в нем молекулярные участки для электрохимической реакции и, следовательно, для накопления энергии электрического заряда.

Ультраконденсаторы накапливают электрическую энергию за счет электростатического механизма, а не за счет химической реакции, как это происходит в аккумуляторных батареях. Следовательно, механизм сохранения электрического заряда в ультраконденсаторах не ограничен скоростью протекания химической реакции. Превосходная способность ультраконденсаторов накапливать заряд зависит от объема пор и площади поверхности. Механизм накопления энергии ультраконденсаторов, заключающийся в переносе ионов и притяжении к участкам накопления заряда на электродах, в существующей технологии ограничен из-за структуры электродов, нанесенных на вспомогательные элементы (фольгу, мембраны, сепараторы и т. д.), которые обуславливают "потолок упаковки" при общей сборке ультраконденсаторного устройства для данного количества материала электродов. Ограничения этого электродного слоя в существующей технологии ультраконденсаторов связаны либо с толщиной электрода, поскольку он находится между металлической фольгой коллектора заряда и непроводящей мембраной разделителя, либо с общей площадью поверхности в каналах, стенках и порах электрода.

Такие электроды обычно изготавливают из электропроводящего активированного углерода. Чтобы увеличить доступную площадь поверхности в порах, стенках и каналах электрода, в качестве других материалов для электродов применяют высокотехнологичные и дорогостоящие в разработке материалы, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены, бакминстерфуллерены (Bucky-Balls) и другие подобные сетчатые и паутинные молекулярные структуры.

Хотя ультраконденсаторы накапливают гораздо больше электроэнергии, чем стандартные конденсаторы, по сравнению с литиевыми аккумуляторными батареями, в общем случае, они накапливают электроэнергию на порядки меньше. Поскольку в ультраконденсаторах отсутствует химическая реакция, которая существует в аккумуляторных батареях, ультраконденсаторы накапливают энергию и отдают ее на порядки быстрее, чем аккумуляторные батареи. В соответствии с традиционными технологиями, сравнение характеристик накопления электроэнергии аккумуляторных батарей и ультраконденсаторов приводит к компромиссу.

Существует потребность в системах/способах, которые преодолевают присущий компромисс между емкостью накопителя и скоростью разряда, который был рассмотрен выше.

#### Краткое изложение сущности изобретения

В настоящем изобретении предлагается обеспечивающая преимущество электролизная обработка, в соответствии с которой в условиях ванны с водосодержащим (водным) электролитом воду ( $H_2O$ ) расщепляют на внешней и внутренней поверхностях пор электрода с образованием газообразного водорода ( $H_2$ ) и газообразного кислорода ( $O_2$ ), которые выходят из пор углеродистого электрода в ванну и вытесняют несвязанные материалы (углеродистые и другие примеси) из пор электрода наружу. Этот выход газа наружу служит обработкой для образования и расширения пор, которая, тем самым, первоначально активирует указанный электрод или дополнительно активирует его.

Кроме того, среда электролиза воды, в которой производится водород, кислород и связанные с ними растворенные молекулярные частицы ( $H_3O^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  и т.д.), также вступает в кинетическое и электрохимическое взаимодействие с материалами углеродистых электродов и удаляет нежелательные соединения, тем самым дополнительно активируя электроды. Реакциями с кинетическим и электрохимическим механизмами можно выборочно управлять, чтобы удалять из электрода нежелательные материалы

и не влиять, или влиять минимально, на основные структуры углерода и материалы электрода путем управления диапазоном напряжения, прикладываемого в описанной обработке. Кроме того, этими реакциями очистки с кинетическим и электрохимическим механизмами можно управлять, их можно усиливать и модифицировать путем добавления в раствор электролита других растворенных веществ, солей, кислот и оснований.

Кроме того, описанная электролизная обработка углеродистого электрода приводит к росту полезных наноструктур, которые представляют собой электроосажденный покрывающий материал на поверхности электрода, а также в его каналах и порах, который увеличивает площадь поверхности и, следовательно, увеличивает способность к накоплению энергии электродов, применяемых в конденсаторе с двойным электрическим слоем, ультраконденсаторе, псевдоконденсаторе, аккумуляторной батарее или топливном элементе в качестве электродов или в качестве любого другого адсорбирующего или адсорбирующе-десорбирующего функционального элемента, или в качестве электродов в генераторах газообразного водорода и газообразного кислорода на основе электролиза воды.

Дополнительные признаки, функции и преимущества описанных систем и способов будут очевидны из нижеследующего описания.

#### **Краткое описание графических материалов**

Чтобы помочь специалистам в данной области техники в создании и применении описанных систем/способов, сделана ссылка на прилагаемые графические материалы, где

на фиг. 1A-1D схематически изображена иллюстративная электрохимическая установка согласно настоящему изображению;

на фиг. 2A-2B показаны полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображения необработанных и обработанных углеродсодержащих электродных пластин из биоугля;

на фиг. 3 представлены 4 (четыре) СЭМ-изображения, представляющие постепенное увеличение одной и той же области внутреннего пространства электрода, обработанного способом электролизной активации, который описан в настоящем документе; и

на фиг. 4 представлены 2 (два) СЭМ-изображения одной и той же области необработанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля при разном увеличении, показывающие отсутствие предпочтительных структур, которые в ином случае создают описанным способом; и

на фиг. 5 представлены 2 (два) СЭМ-изображения одной и той же области обработанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля при разных увеличениях.

#### **Описание иллюстративных вариантов осуществления**

##### **Описание графических материалов**

Со ссылкой на иллюстративную установку, схематически изображенную на фиг. 1A, следующие компоненты обозначены как:

100: общая компоновка установки для реализации описанных способов для одиночной пары электродов, обрабатываемых путем электроактивации

105: источник питания постоянного тока, далее в настоящем документе - источник питания (в иллюстративном варианте реализации источник питания постоянного тока представляет собой источник питания постоянного тока TekPower модели TP3005T)

106: цифровой дисплей выходного напряжения и выходного тока источника (105) питания

107: регулировка выходного напряжения источника (105) питания.

108: регулировка выходного тока источника (105) питания.

109: клемма положительного напряжения источника (105) питания

110: клемма отрицательного напряжения источника (105) питания

111: задающее входное воздействие в устройство (112) изменения полярности напряжения; при этом указанное задающее воздействие может исходить из устройства (112) изменения полярности напряжения или являться внешним по отношению к устройству (112) изменения полярности напряжения.

112: устройство изменения полярности напряжения, выполненное таким образом, что при наблюдении или измерении выходной полярности клемм "А" и "В" устройства (112) относительно входной полярности указанного устройства возможны два различных состояния прямой выходной полярности и обратной выходной полярности, при этом такое устройство имеет активацию переключения полярности, вызываемую электромеханическим задающим воздействием (111), таким как устройство синхронизации, таким как ручное манипулирование. Выходные клеммы (112) помечены А и В, при этом, когда устройство (112) изменения полярности напряжения находится в исходном состоянии или состоянии покоя (без манипуляции (111) или без воздействия (111)), клемма "А" обеспечивает положительный потенциал, а клемма "В" обеспечивает отрицательный потенциал, поступающие от источника (105) питания постоянного тока. Кроме того, когда устройство (112) изменения полярности напряжения находится в активном состоянии (осуществляется манипуляция (111) или задающее воздействие (111)), и устройство (112) выполняет свою функцию обращения полярности напряжения, клемма "В" обеспечивает положительный потенциал, а клемма "А" обеспечивает отрицательный потенциал, поступающие от источника (105) питания постоянного тока.

115: схематическая графическая зона, очерчивающая конкретную область всего устройства (100),

причем очерченная область дополнительно увеличена для представления подробностей и аннотаций в расширенном виде, показанном в правой части (100), и где увеличенный вид области обозначен как (116).

116: схематическая графическая область для расширенного вида и его ограничения, обеспечивающая дополнительные сведения об устройстве, показанном на (115). Подробности в (116), дополнительно изображающие электроды (150) и (151) и крепежные зажимы (125) и (135) в поляризованном состоянии, когда устройство (112) изменения полярности напряжения находится в исходном положении и без задающего воздействия (111), тем самым обеспечивая положительное напряжение на крепежном зажиме (125) и электроде (150) и отрицательное напряжение на крепежном зажиме (135) и электроде (151).

120: провод положительного напряжения от клеммы (109) положительной полярности источника (105) питания до входа положительного напряжения устройства (112) переключения полярности напряжения.

125: электропроводящий крепежный зажим напряжения "А" узла, удерживающего электрод (150) полярности "А". Следует отметить, что ни электропроводящий провод (120), ни электропроводящий крепежный зажим (125) не контактируют с электролитом (142),

130: провод отрицательного напряжения от клеммы (110) отрицательной полярности источника (105) питания до входа отрицательного напряжения устройства (112) переключения полярности напряжения.

135: электропроводящий крепежный зажим напряжения "В" узла, удерживающего электрод (151) полярности "В". Следует отметить, что ни электропроводящий провод (130), ни электропроводящий крепежный зажим (135) не контактируют с электролитом (142),

140: емкость ванны с электролитом, выполненная из не проводящего электричество материала.

142: жидкий электролит в емкости ванны (140) для электролиза.

145: аннотация основной электрохимической реакции электролиза воды, происходящей между электродами (150) и (151) в жидком электролите (142).

146: отрицательно заряженные ионы, образованные во время электролиза (145) воды, притягиваемые к электроду положительной полярности, показанному здесь как (150), при понимании того, что (150) показан как электрод положительной полярности из-за того, что устройство (112) изменения полярности напряжения находится в состоянии без задающего воздействия.

147: положительно заряженные ионы, образованные во время электролиза (145) воды, притягиваемые к электроду (151) отрицательной полярности, при понимании того, что (151) показан как электрод отрицательной полярности из-за того, что устройство (112) изменения полярности напряжения находится в состоянии без задающего воздействия.

150: сплошной электрод из биоугля полярности "А", который подвергается электроактивации в соответствии с описанным вариантом осуществления.

151: сплошной электрод из биоугля полярности "В", который подвергается электроактивации в соответствии с описанным вариантом осуществления.

Что касается фиг. 1В: со ссылкой на иллюстративную установку, схематически изображенную на фиг. 1В, следующие компоненты обозначены как:

160: общая компоновка устройства для реализации описанных способов для нескольких пар электродов (150), (151), обрабатываемых электроактивацией, при этом каждый крепежный зажим больше или длиннее тех, которые показаны на фиг. 1А, чтобы удерживать более одного электрода каждой полярности, с ограничением, что может быть задействован только один крепежный зажим каждой полярности "А" и "В".

Что касается фиг. 1С: со ссылкой на иллюстративную установку, схематически изображенную на фиг. 1С, следующие компоненты обозначены как:

180: общая компоновка устройства для реализации описанных способов для нескольких пар электродов, обрабатываемых электроактивацией, при этом каждый крепежный зажим больше или длиннее тех, которые показаны на фиг. 1А, чтобы удерживать более одного электрода каждой полярности, с тем расширением, что применяют множество крепежных зажимов каждой полярности, и при этом расположение каждого параллельного крепежного зажима является таким, что назначенная полярность изменяется от одной направляющей крепежных зажимов к следующей вдоль их расположения.

Что касается фиг. 1D: со ссылкой на иллюстративную установку, схематически изображенную на фиг. 1D, следующие компоненты обозначены как:

190: общая компоновка устройства для реализации описанных способов для одиночной пары электродов, обрабатываемых электроактивацией, в которой электроды могут иметь значительные размеры и массу, из-за чего только электропроводящих крепежных зажимов может оказаться недостаточно для поддержки и удержания электродов, погруженными в ванну, и требуется дополнительная опора (191).

191: дополнительное опорное устройство из не проводящего электричество материала, обеспечивающее механическую поддержку электродов, которые в противном случае свисают из электропроводящих крепежных зажимов; таким образом, добавление таких опор (191) предотвращает поломку электродов из-за напряжения, обусловленного их массой. Опоры (191) дополнительно соединены с другими

внешними опорными устройствами (не показаны), чтобы способствовать подвешиванию электродов (150), (151) в ванне (140) с электролитом.

Со ссылкой на графическое представление, схематически показанное на фиг. 2А и 2В, приведены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (далее в документе - СЭМ) двух одинаковых электродов, каждый из которых обработан путем активации с помощью различных описанных здесь способов.

Что касается фиг. 2А:

200: общая картина СЭМ-изображения, на котором показано увеличенное изображение поверхности и внутреннего тела материала сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, полученного в результате обработок, описанных в настоящем документе. На изображении 200 показаны описанные сплошные углеродсодержащие пластины (210) из биоугля.

210: СЭМ-изображение результатов для материала сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, активированного с помощью обычной реакции пар-углерод после обработки в высокотемпературной печи с необязательным этапом активации.

211: аннотация к графическому представлению, расположенная в нижней части экрана с СЭМ-изображением (210), на которой указан относительный масштаб, относящийся к изображению на экране, при длине измерения 10 мкм.

212: данные от СЭМ, показывающие на экране с СЭМ-изображением (210) увеличение изображения в 1320 раз.

Что касается фиг. 2ВЖ:

250: позиция 250 обозначает СЭМ-изображение описанной сплошной углеродсодержащей пластины (260) из биоугля. Общая картина СЭМ-изображения, на котором показано увеличенное изображение поверхности и внутреннего тела материала сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, полученного в результате обработок, описанных в данном варианте осуществления.

260: СЭМ-изображение результатов для материала сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, активированного с помощью описанного этапа электролизной активации. Отчетливая "размытость" на поверхности 260 очевидна по сравнению с поверхностью 210, которая не имеет "размытости". Такая наблюдаемая "размытость" представляет собой рост предпочтительных нано- и микроструктур углерода, в частности графеновых и графитовых структур, покрывающих поверхности пор сплошного биоугля в результате обработок описанными способами.

261: аннотация к графическому представлению, расположенная в нижней части экрана с СЭМ-изображением (260), на которой указан относительный масштаб, относящийся к изображению на экране, при длине измерения 10 микрон.

262: данные от СЭМ, показывающие на экране с СЭМ-изображением (260) увеличение изображения в 1000 раз.

Что касается фиг. 3, представлен сплошной углеродсодержащий пластинчатый электрод из биоугля после электролизной обработки, демонстрирующий рост предпочтительных графеновых и графитовых структур, которые значительно увеличивают площадь поверхности, обеспечивая резкое повышение емкости. Эти графеновые и графитовые структуры вызваны обработкой биоугля в соответствии с описанным способом.

300: общий набор из 4 (четырёх) СЭМ-изображений, изображающих прогрессивное увеличение одной и той же области внутреннего пространства электрода, обработанного способом электролизной активации, который описан в настоящем документе.

310: СЭМ-изображение внутренних структур пор и каналов описанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, обработанного описанным способом, при просмотре с 1000-кратным увеличением. Кроме того, графическое выделение (черное поле и стрелка) указывает область масштабирования для дальнейшего увеличения, которое затем показано в поз. 320. Кроме того, графическое выделение (черный кружок) выделяющее относительный размер СЭМ-изображения на экране снимка СЭМ, показывает эталонную длину в 10 микрон относительно СЭМ-изображения на экране. Следует отметить, что на изображении 310 дающие преимущество графеновые и графитовые самособирающиеся пластинки и структуры появляются только как размытая поверхность на изображении обработанного биоугля.

320: СЭМ-изображение внутренних структур пор и каналов описанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, обработанного описанным способом, при просмотре с 5000-кратным увеличением. Кроме того, графическое выделение (черное поле и стрелка) указывает область масштабирования для дальнейшего увеличения, которое затем показано в поз. 330. Кроме того, графическое выделение (черный кружок) выделяет относительный размер СЭМ-изображения на экране снимка СЭМ, показывает эталонную длину в 1 мкм относительно СЭМ-изображения на экране. Следует отметить, что на изображении 320 дающие преимущество графеновые и графитовые самособирающиеся пластинки и структуры появляются только как размытая поверхность на изображении обработанного биоугля.

330: СЭМ-изображение внутренних структур пор и каналов описанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, обработанного описанным способом, при просмотре с 20000-кратным увеличением. Кроме того, графическое выделение (черное поле и стрелка) указывает область масштабиро-

вания для дальнейшего увеличения, которое затем показано в поз. 340. Кроме того, графическое выделение (черный кружок) выделяет относительный размер СЭМ-изображения на экране снимка СЭМ, показывает эталонную длину в 1 мкм относительно СЭМ-изображения на экране. Следует отметить, что на изображении 330 дающие преимущество графеновые и графитовые самособирающиеся пластинки и структуры четко видны на СЭМ-изображении, и могут быть идентифицированы на поверхности обработанного биоугля.

340: СЭМ-изображение внутренних структур пор и каналов описанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля, обработанного описанным способом, при просмотре с 84 740-кратным увеличением. Кроме того, графическое выделение (черный кружок) выделяет относительный размер СЭМ-изображения на экране снимка СЭМ, показывает эталонную длину в 100 нм относительно СЭМ-изображения на экране. Следует отметить, что на изображении 340 дающие преимущество графеновые и графитовые самособирающиеся пластинки и структуры четко видны на СЭМ-изображении, и могут быть идентифицированы на поверхности обработанного биоугля. Кроме того, указанное изображение демонстрирует, что углеродсодержащие структуры, которые отложились из раствора в ходе реализации описанного способа, представляют собой тонкие и плоские или изогнутые пластинки из однослойного и многослойного графена, которые были дополнительно изучены с помощью функции элементного анализа системы СЭМ.

Что касается фиг. 4:

400: образцы двух расположенных рядом СЭМ-изображений (410) и (450) для одной и той же области необработанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля при разном увеличении.

410: СЭМ-изображение необработанной поверхности, пор и каналов материала углеродсодержащего биоугля при 500-кратном увеличении.

411: графическое выделение (черный кружок) на экране СЭМ-изображения, показывает эталонную длину в 10 мкм относительно изображения на экране.

450: СЭМ-изображение необработанной поверхности, пор и каналов материала углеродсодержащего биоугля при 10000-кратном увеличении.

451: графическое выделение (черный кружок) на экране СЭМ-изображения, показывает эталонную длину в 1 мкм относительно изображения на экране.

Что касается фиг. 5:

500: образцы двух расположенных рядом СЭМ-изображений (510) и (520) для одной и той же области необработанного сплошного углеродсодержащего электрода из биоугля при разном увеличении.

510: СЭМ-изображение предпочтительных выросших и самособирающихся хлопьев железа и структур, похожих на лепестки цветов, которые покрывают поверхность, поры и каналы углеродсодержащего биоугля.

511: графическое выделение (черный кружок) на экране СЭМ-изображения показывает эталонную длину в 1 мкм относительно изображения на экране.

512: графическое выделение (черное поле) на экране СЭМ-изображения, показывающее 5000-кратное увеличение.

520: СЭМ-изображение предпочтительных выросших и самособирающихся хлопьев железа и структур, похожих на лепестки цветов, которые покрывают поверхность, поры и каналы углеродсодержащего биоугля при увеличении, большем чем на (510).

521: графическое выделение (черный кружок) на экране СЭМ-изображения, показывает эталонную длину в 1 мкм относительно изображения на экране.

522: графическое выделение (черный кружок) на экране СЭМ-изображения, показывающее 20000-кратное увеличение.

Общий обзор подхода и технологии, включая общие компоненты:

А) Компоненты: описанное изобретение осуществляет отдельный углеродсодержащий пластинчатый электрод сплошной структуры, раствор электролита, ванну для электролизной обработки, источник электропитания, устройство переключения полярности, а также соответствующую проводку и крепежные элементы, а также необязательную вентиляцию.

В) Способ: раскрытое в настоящем документе изобретение описывает, помимо прочего, электролизную обработку пластинчатых электродов, электрохимические принципы и физические механизмы.

Электроды из активированного угля, частично активированного угля или неактивированного угля, предпочтительно с иерархической структурой пор и каналов, синтезируют с применением сетчатой технологии, как описано в патенте США № 9478324 и патенте США № 10121563, Favetta et al., и одновременно поданной предварительной заявке 62/826005, озаглавленной Process for Producing a Highly Activated, Monolithic Net-Shaped Biomass Electrode for Use in an Ultracapacitor, Pseudo-Capacitor, Battery or Fuel-Cell (содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки; вместе именуемые "Патентные заявки Favetta"), и дополнительно активируют с применением описанного в настоящем документе способа, в электролитической ванне, с приложенным электрическим полем с контролируемым потенциалом (V) и постоянным током (DC).

Каждый из проводящих сплошных углеродсодержащих электродов из биоугля был закреплен в от-

дельном токопроводящем зажиме и погружен в ванну с водно-солевым электролитом с приложением электрического поля, имеющего потенциал выше 1,27 В, при котором начинается электролиз воды и, более конкретно, выше минимума примерно в 1,65 В или минимума в 1,70 В, при которых начинается генерация газообразного водорода и кислорода и продолжается на более высоких уровнях напряжения. В водный раствор электролита погружали и смачивали только материал электрода, но не проводники тока, металлические крепежные элементы, зажимы или провода, чтобы предотвратить короткое замыкание в системе через открытый металл крепежных элементов, внутри проводящего раствора электролита и через него.

Электропроводящие электроды при приложенном потенциале позволяли расщеплять воду с образованием газообразных водорода ( $H_2$ ) и кислорода ( $O_2$ ) на углеродсодержащих электродах катода и анода соответственно. Эти образующиеся и удаляемые газы, а также реакции с электрохимическим и кинетическим механизмом, происходящие в порах электрода, являются особенно предпочтительными.

#### **Описание ванны с электролитом**

Был приготовлен высококонцентрированный солевой раствор электролита из водного гидроксида калия (KOH) в дистиллированной воде в таких концентрациях, как в молярности от 4 до 5, в молярности от 5 до 6 или в молярности от 6 до 7, который применяли в качестве среды в ванне для электролизной активации. Пары частично активированных сплошных углеродсодержащих электродов из биоугля были закреплены с помощью имеющихся в коммерческом доступе электропроводящих крепежных элементов, таких как зажимы "крокодил", которые включали в себя добавление слоя тонкой (толщиной 0,1 мм (0,004 дюйма)) фольги из нержавеющей стали марки 316 в качестве токопроводящих пластин, фактически соприкасающихся с электродами, во избежание непосредственного контакта зажимов "крокодил" с электродами и врезания или повреждения сплошных углеродсодержащих электродов, при этом такая фольга дополнительно увеличивает площадь поверхности контакта между проводниками и частью каждого сплошного углеродсодержащего пластинчатого электрода, причем такие электропроводящие крепежные элементы подключали изолированным медным проводом к источнику (105) питания и реле (112) времени/циклов (см. фиг. 1).

Зажимы для проводников электрического тока могут быть выполнены из титана, алюминия, нержавеющей стали или любого другого электропроводящего материала, при условии поддержания протекания через систему постоянного электрического тока, которому в ином случае может препятствовать наличие коррозии/окисления металлических соединительных элементов проводников, частей, зажимов и фольги, вызванных близким расположением этих металлических частей к раствору электролита/солей и протеканием электрического тока согласно описанной компоновке данного варианта осуществления. Кроме того, рекомендуется периодически выполнять техническое обслуживание этих токопроводящих крепежных элементов, фольги, пластин и зажимов - чистить их, шлифовать и полировать, поскольку на них возникает коррозия, которая обуславливает электрическое сопротивление. В то время, когда сплошные электроды погружены в ванну с электролитом для осуществления описанной электролизной активации, настоятельно рекомендуется циклически изменять полярность потенциала, приложенного к парам электродов таким образом, чтобы обеспечить равномерную и согласованную электролитическую активацию на обоих электродах. Это реализовано согласно настоящему документу, как показано на фиг. 1A-1D, с помощью устройства (112) изменения полярности напряжения. Это циклическое обращение напряжения, приложенного к электродам, вызывает более равномерное выделение газа и электрохимические реакции при обоих направлениях полярности через пары электродов; однако, в соответствии с некоторыми конкретными вариантами осуществления данного изобретения для электродов могут быть получены некоторые другие полезные эффекты, если каждый электрод пары настроен на обработку только с одной полярностью, без такого циклического изменения полярности.

Продолжительности цикла также являются функцией фактического приложенного потенциала и результирующего протекающего тока (удельная мощность постоянного тока) или общего совокупного удельного потока энергии, в зависимости от обстоятельств и различных требуемых конечных результатов активации и конечного применения такого электрода/углеродсодержащего материала. Длительность заверщенного цикла составляет, но не ограничивается этим помимо прочего, от 2 до 4 мин на одну полярность, затем следует изменение полярности напряжения и тока через пару электродов на дополнительные 2-4 мин, за счет чего осуществляют один цикл изменения напряжения, и выполнение такого цикла положительного-отрицательного напряжения постоянного тока происходит от 3 до 5 раз с полным циклом при минимальном напряжении от 2,0 В до не более чем 5,5 В постоянного тока при измерении в точке подключения электрода, что исключает потери потенциала и падение напряжения на любых поддерживающих или соединительных устройствах, например в электрической проводке и в крепежных элементах электродов, хомутах, фольге и зажимах.

Обсуждение очищающего воздействия/образования газа, обусловленных обработкой в электролизной ванне согласно настоящему изобретению.

Когда к воде, которая является электропроводной из-за наличия свободных ионов, обеспеченных, например, путем добавления в электролит соли, основания или кислоты, прикладывают электрический потенциал 1,23 В или более, через водный раствор проходит электрический ток, и этот электрический

ток расщепляет молекулу воды ( $H_2O$ ) на ионы водорода ( $H^+$ ) и ионы гидроксильной группы ( $OH^-$ ). Когда напряжение между электродами увеличивается примерно до 1,65-1,7 В, ионы водорода объединяются и образуют газообразный водород ( $H_2$ ). Одновременно при таких напряжениях происходит преобразование диссоциированных ионов гидроксильной группы с их дальнейшей диссоциацией и рекомбинацией с образованием газообразного кислорода ( $O_2$ ). Эти молекулы газов ( $H_2$ ) и ( $O_2$ ) скапливаются с образованием пузырьков газообразного водорода и пузырьков газообразного кислорода соответственно. Этот процесс гидролиза воды и образования газообразного водорода и газообразного кислорода под действием приложенного электрического потенциала и результирующего электрического тока является широко известным. Для образования такого раствора электропроводность воды повышают путем добавления диссоциирующей соли, кислоты или основания, тем самым создавая раствор с ионной проводимостью, такой как электролит. Такой солью может быть любая водорастворимая соль; однако концентрация этой соли должна быть достаточной для достижения желаемых результатов, а ионные компоненты соли должны обеспечивать селективность требуемой активации электрода и возникающего в результате побочного продукта.

Кроме того, если также желательно осаждение материала на каналы и поры углеродсодержащего электрода в качестве подложки, ионные соединения должны либо вызывать такое осаждение, либо не препятствовать такому осаждению, если в раствор электролитической ванны добавляют другие соединения для отдельного осуществления этого необязательного осаждения желаемого материала в порах электрода. В иллюстративных вариантах осуществления, описанных в настоящем документе, применяют соли, такие как упомянутый водный гидроксид калия в молярности 6. Положительно и отрицательно заряженные свободные радикалы и ионы соответственно притягиваются к поверхностям катода и анода, где происходит перенос электронов и где они могут рекомбинировать с образованием газообразных водорода ( $H_2$ ) и кислорода ( $O_2$ ) на электроде катода с отрицательным потенциалом и электроде анода с положительным потенциалом соответственно.

Свободные радикалы, электролизированные органические соединения и образующиеся газы накапливаются на поверхности электродов, а также внутри пор и каналов пористых электродов. При достижении критического размера пузырьков низкая плотность расширяющихся пузырьков газа заставляет их расти с выталкиванием наружу из пор и поверхностей электрода и далее вверх, по направлению к поверхности водного раствора электролита в ванне. Эти выбросы газообразного испарения уносят с собой свободные частицы окисленных загрязнителей, попавших во внутренние поры и каналы активированного электрода, что обеспечивает эффект механической и химической очистки и представляет собой первый уровень электролитической активации.

Кроме того, эти расширяющиеся газы также вытесняют смесь водного раствора электролита и других органических соединений разнообразных органических компонентов, обнаруженных внутри электрода (первоначально образовавшихся во время предшествующей и независимой карбонизации исходной биомассы - см. предварительную заявку Favetta: серийный № 62/826005), которые являются нежелательными и остаются на поверхностях пор электродов, причем такие фрагменты оказывают негативное влияние на характеристики электродов при применении в аккумуляторной батарее, ультраконденсаторе, псевдоконденсаторе или топливном элементе. Эти фрагменты необязательно могут быть обособленными частицами или растворенными веществами, или могут просто находиться в порах электродов в виде свободных частиц. Кроме того, эти фрагменты могут представлять собой химические функциональные группы, которые химически связаны с углеродными структурами электрода высокой чистоты. Во всех таких случаях благодаря описанной обработке такие фрагменты и соединения удаляют, разрушая адгезионную химическую связь со стенками пор электрода путем электрохимического разложения в раствор или суспензию, после чего происходит их вынос из пор электрода за счет газового вытеснения жидкого раствора, как описано в настоящем документе. Если такие удаленные и диссоциированные фрагменты представляют собой заряженные ионы или свободные радикалы, они могут дополнительно попадать в ванну с раствором электролита за счет электрохимического потенциала приложенного напряжения.

Кроме того, такие фрагменты имеют диапазон напряжения собственного электролиза ниже, чем у более чистых и структурированных углеродсодержащих подложек желательного материала электрода, что, в свою очередь, приводит к эффекту очистки каналов и пор электродов. Эта электрохимическая "очистка" стенок пор электродов представляет собой второй уровень активации электродов, осуществляемый в соответствии с описанным изобретением.

Об этой очистке и удалении загрязняющих веществ свидетельствует сильное потемнение водного раствора электролита в ванне после нескольких циклов электролитической обработки с изменением потенциала напряжения постоянного тока. Обычно раствор в электролитической ванне окрашивается в коричневый цвет из-за окисленного органического вещества. Некоторое окрашивание в ванне с электролитом наблюдается в первом цикле приложения электрического потенциала.

Очистка внутренних пор и каналов дополнительно увеличивает активную и полезную общую площадь поверхности угольных электродов, тем самым значительно увеличивая электрическую и химическую способность к поглощению материала электрода, являющегося конечным продуктом.

Примерное улучшение характеристик одного и того же материала электрода до электролизной об-

работки и после описанной электролизной обработки составляет от 3 до 4 раз, а в некоторых случаях и до 20 раз при испытании в составе ультраконденсатора. Это приводит к увеличению номинальной емкости от 10-40 Фарад на грамм для необработанных электродов до более чем от 150-300 Фарад на грамм для тех же электродов после электролизной обработки согласно описанному способу.

Кроме того, свободные радикалы, выделяемые в порах и каналах внутри электрода с помощью электролитического и кинетического механизмов, также вступают в электрохимическое взаимодействие с некоторыми менее стабильными органическими соединениями на поверхностях электродов, а также внутри, на стенках углеродных пор и каналов, обеспечивая затем растворение и удаление нежелательных органических веществ и соединений, таких как смолы, олигомеры, полисахариды и простые сахара, которые могут образовываться, если электрод изготовлен из материалов, полученных из биомассы. Такие побочные продукты реакции также выносятся из пор в окружающий водный раствор, дополнительно окрашивая водный раствор электролита в ванне в коричневый цвет растворенными органическими веществами и суспензиями.

Рост углеродных наноструктур (графен, многослойный графен, графитовые пластинки и т.д.)

Рост углеродных наноструктур вызван "высвобождением" некоторых углеродсодержащих окисленных и электролизированных молекул или частиц в раствор электролита ванны за счет электролитического "газовыделения" диссоциированных молекул воды в растворе ванны и "роста осаждением" новых углеродных структур на электродах катода и анода. Источником углеродных соединений для такого углеродсодержащего покрытия и эффекта роста являются эти углеродистые соединения, транспортируемые обратно в поры и каналы электрода окружающим водным раствором, содержащим эти углеродсодержащие органические фрагменты, за счет их ионного заряда и напряжения, которое существует между противоположно поляризованными электродами.

Кроме того, некоторые углеродсодержащие химические соединения переносятся не более чем локально на углеродсодержащих стенках пор электродов, и вступают во взаимодействие с возникающим электролитом внутри пор, а затем восстанавливаются, осаждаются или кристаллизуются непосредственно на стенках пор, образуя дающие преимущество структуры, такие как графеновые и графитовые дендриты, тем самым увеличивая площадь поверхности, проводимость и значительно увеличивая способность электродов к накоплению электрической энергии при обработке описанным способом. Такие прочие побочные реакции органических соединений в углеродсодержащем электроде, которые реагируют со свободными радикалами, образующимися в электрохимической системе, дополнительно поставляют углеродные частицы, которые затем восстанавливаются на внутренних поверхностях стенок пор и каналов электрода, образуя графеноподобные структуры и дендриты, за счет чего значительно увеличивается площадь поверхности и проводимость конечного электрохимически активированного электрода. В контролируемых условиях электролизной активации рост "новой" углеродсодержащей структуры наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Это покрытие из нового углеродного материала является результатом подвижности/миграции свободных углеродных частиц, а также восстановления диссоциированных углеродных свободных радикалов на активных углеродсодержащих участках пор, внутренних стенок и поверхностей электрода.

С применением ответного электрода или содержащих металл солей, вводимых в водный раствор во время электролиза, может быть реализовано осаждение/рост других материалов, таких как металлы.

Для таких включений металлических соединений и структур может потребоваться регулировка напряжения источника питания постоянного тока для учета необходимого гальванического потенциала и потенциала полуэлемента металла, а также вторая регулировка потенциала самого ответного электрода, чтобы должным образом управлять вкладом этого ответного электрода в процесс осаждения и формирования дающих преимущество структур в порах и на поверхностях электродов, обработанных в соответствии с описанным изобретением.

Также следует отметить, что не содержащий углерода (металлический) ответный электрод может быть применен как протектор для электролитического покрытия внутренних пор, каналов и стенок углеродного электрода (т.е. для переноса и осаждения атомов металла с одного металлического ответного электрода на целевой углеродный электрод). Электрический ток и напряжение, обусловленные отличающимся потенциалом ответного электрода, выталкивают заряженные атомные частицы или ионные фрагменты с поверхности ответного электрода на поверхность целевого углеродного электрода, тем самым образуя на порах угольного электрода и внутри них тонкое и локализованное покрытие из металлических фрагментов и структур. Это может иметь благоприятный и впечатляющий эффект для углеродных электродов с электролитическим покрытием в зависимости от их целевого применения (например, электрохимия, псевдоемкость, катализ и т.д.).

Описанный способ применяли для нанесения на поверхности внутренних пор электрода железа, марганца и других металлов. Результаты продемонстрировали улучшение характеристик накопления электроэнергии указанных электродов. В соответствии с настоящим описанием дополнительно рассмотрены другие эффекты абсорбции и десорбции электрода этим методом осаждения металлов, а также и другие сферы применения, такие как сельское хозяйство, химическая адсорбция, катализ, очистка отходов, поглощение отходов, хранение газа или жидкости, таких как водород или природный газ (метан),

таких как топливо, таких как радиоактивные примеси минералов и извлечение нефти в результате разрыва геологического пласта (гидроразрыва пласта).

Применение альтернативных растворов электролита помимо щелочных KOH (водн.), NaOH (водн.) и т.д.

Электролиты щелочного состава (содержащие разновидности ионов OH<sup>-</sup>) в растворе ванны служат для проведения электричества и облегчения электролиза воды, но также играют роль в электрохимических реакциях на поверхностях электродов, чтобы катализировать описанные эффекты для выделения органических свободных радикалов. Присутствие в электролите других видов нещелочных ионов дополнительно способствует восстановлению этих органических или металлических фрагментов, которые осаждаются и покрывают поверхности пор и каналов внутри электрода, тем самым значительно улучшая свойства и характеристики этих подвергнутых электролизной обработке электродов для обеспечения превосходной проводимости, а также емкостных и псевдоемкостных характеристик.

#### **Повышенная емкость обработанных материалов**

Обработанные электроды (сплошные пластины из биоугля) обычно демонстрируют увеличение электрохимической емкости от 20 до 300%, а в некоторых случаях примерно на 2000%. Сплошные необработанные электроды из биоугля перед обработкой способами, описанными в настоящем документе, и произведенные способами, описанными в патентных заявках Favetta (включенных в настоящий документ посредством ссылки), демонстрируют желательную электрическую емкость, такую как от 50 до 90 Ф/г, такую как от 90 до 120 Ф/г, такую как от 120 до 140 Ф/г, и такую как выше 140 Ф/г, в зависимости от состава и вариантов осуществления применяемых производственных процессов, как дополнительно описано в патентных заявках Favetta. Такие результаты являются крайне желательными. После электролизной обработки согласно способам и системам, описанным в настоящем документе, те же электроды демонстрируют показатели более 150 Ф/г и до 300 Ф/г при применении в составе ультраконденсатора.

#### **Описание способа изготовления сетчатых пластин**

Активированные сплошные углеродные электроды с высоким уровнем пористости и иерархической структурой пор синтезировали с помощью способа формирования сетки с последующей высокотемпературной карбонизацией с одновременной необязательной химической активацией или необязательной химической активацией после карбонизации, как описано в патентных заявках Favetta (включенных ранее посредством ссылки).

#### **Важность влияния площади поверхности на емкость**

Электрохимическая емкость ультраконденсатора пропорциональна площади поверхности электрода и обратно пропорциональна расстоянию между электродами; однако соотношение емкости и площади поверхности не обязательно является чисто линейным. Описанный способ обеспечивает увеличение площади внутренней поверхности электрода за счет нескольких этапов активации (таких как высокотемпературная химическая активация) и/или электролиза, как описано в настоящем документе, для оптимизации площади поверхности без нарушения целостности структуры, механической устойчивости и ухудшения основных химических свойств углеродсодержащей сплошной электродной пластины из биоугля.

#### **Иллюстративные варианты осуществления способа**

Описанное иллюстративное электрохимическое устройство состоит из ванны с раствором проводящего электролита, таким как гидроксид калия (KOH) в молярности от 4 до 8, такой как серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в молярности от 1 до 3, или такого, как нейтральная соль, например, хлорид калия (KCl) в молярности от 4 до 7. Кроме того, электролит в ванне может представлять собой соль металла, такую как нитрат железа (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) или такую как гидроксид железа (Fe(OH)<sub>2</sub>), или соль марганца, такую как хлорид марганца (MnCl<sub>2</sub>), разновидности и концентрации которой зависят от конкретного металла, который желательно нанести на электрод и внутри электрода, а также от общего количества такого металла, который должен быть осажден на электрод и внутри него для улучшения свойств, таких как увеличенная емкость, благодаря псевдоемкости, основанной на наличии железа или марганца.

Сплошные электроды, изготовленные из биоугля, подлежащие активации с помощью данного описанного способа, необязательно могут быть предварительно обработаны для удаления воздуха/газа из пор и предварительно замачивания в этом электролите с помощью ультразвуковой обработки или с применением вакуума и последующего повышения давления во время погружения в раствор электролита, чтобы удалить из пор выделяющийся газ и полностью смочить как можно большую часть внутренней структуры пор. Однако следует обратить внимание, что предварительное замачивание/пропитка не требуется, но ускоряет весь процесс за счет предварительного смачивания внутренних пор электрода вместо ожидания диффузии электролита в поры во время приложения потенциала, что, как было замечено, занимает до нескольких минут в начале первого цикла электролиза с приложением потенциала.

Кроме того, ответный электрод, описанный в разделах выше, может быть изготовлен из расходного металла, который затем будет осажден в порах и на них, а также на поверхности электрода из биоугля во время электролитической обработки, как описано в настоящем документе. Затем подлежащие активации электроды помещают в ванну с раствором электролита как можно ближе друг к другу, но без взаимного касания.

Необходимо, чтобы электроды противоположной поляризации не касались друг друга. Это можно обеспечить с помощью электрически изолирующего пористого разделителя, чтобы минимизировать это пространство между электродами и предотвратить контакт между ними. Варианты осуществления таких пористых непроводящих разделителей могут включать в себя простую губку или вспененный полимерный каучук с открытыми порами, пористую пластиковую пленку, тканую или нетканую ткань из полимерного волокна, керамического волокна или волокон на основе диоксида кремния, таких как изоляция из стекловаты, и аналогичные материалы.

В иллюстративных вариантах осуществления описанного изобретения расстояние между электродами составляло приблизительно 1 см, и эти плоские электроды поддерживали как можно более параллельно друг другу с точностью угла между плоскостями от 10 до 15°. Электроды удерживали с помощью проводящего (предпочтительно не подверженного коррозии) зажимного устройства, такого как зажимы типа "крокодил" или любым другим простым способом или средством зажима и крепления, и пластинки из электропроводящего материала. Все электропроводящие крепежные и зажимные детали, кроме самих углеродсодержащих электродов, не должны находиться в ванне с раствором проводящего электролита, чтобы избежать электрического короткого замыкания и обеспечить протекание электрического тока только через материал электрода, погруженного в ванну, а не в коротком замыкании через электропроводящие крепежные элементы, зажимы, фольгу и металлические держатели на ванну с электропроводящим раствором электролита. Электропроводящие крепежные элементы, зажимы, фольга и металлические держатели, такие как зажимы типа "крокодил", такие как пружинные зажимы, такие как утяжеленные зажимы затем подключали с помощью проводов к источнику питания постоянного тока. См. 100 (от фиг. 1A до фиг. 1D).

Затем источник питания постоянного тока регулировали до уровня потенциала, достаточного для активации электродов и достижения желательного конечного результата, с минимумом более 1,7 В для гидролиза (расщепления) воды. Это напряжение также является достаточно высоким для образования газовых пузырьков водорода ( $H_2$ ) и кислорода ( $O_2$ ) на всех поверхностях сплошной углеродсодержащей электродной пластины, включая образование газа внутри тела сплошного электрода, в его каналах и порах. По мере того, как эти пузырьки газа выходят наружу, они очищают и выносят свободный углерод, загрязнения и частицы золы, которые засоряли поры и каналы электрода. Кроме того, внутри электродов дополнительно активируются некоторые микро- и наноструктуры углерода, которые были сформированы в электроде из биоугля. Из-за электрохимических эффектов некоторые из углеродсодержащих соединений, которые высвобождаются и переносятся в ванну с жидкостью, сами дополнительно подвергаются электрохимическим реакциям со стенками пор биоугля и подвергаются химическому восстановлению до чистого или почти чистого углерода, вырастая в виде пластинок упорядоченных углеродных структур, таких как графеновые или графитовые структуры. Более высокое напряжение и ток вызывают более агрессивное образование пузырьков и увеличивают скорость активации, очистки и роста графена и графита.

Следует отметить, что поскольку в основном все материалы имеют напряжение пробоя, максимальное приложенное напряжение должно оставаться ниже такого уровня потенциала, чтобы избежать разрушения электрода или его связующего материала, или самосвязывающихся материалов.

Кроме того, могут потребоваться более высокие напряжения для электролиза определенных углеродных фрагментов биоугля, которые были диссоциированы из электрода из биоугля в раствор, а затем восстановлены, осаждены или нанесены обратно на углеродсодержащие электроды из биоугля из раствора электролита или от углеродистых ионов, введенных в ванну с электролитом в виде солей или органических жидкостей. Кроме того, более высокие напряжения могут потребоваться для покрытия углеродсодержащих электродов из биоугля определенными металлами от металлического ответного электрода или от ионов металлов, введенных в виде солей в ванну с электролитом. По мере необходимости, для этого электрохимического способа с участием металла могут применяться более высокие напряжения до 5,5 В - в зависимости от избыточного потенциала, необходимого для преодоления сопротивления в проводке и внутри самого электрода. Это "предполагаемое" напряжение 5,5 В между электродами, к сожалению, близко к напряжению пробоя большей части углеродных структур типовых углеродсодержащих электродов из биоугля, таких как те, которые изготовлены из биомассы, поэтому при оптимизации скорости осаждения и скорости активации следует соблюдать осторожность и учитывать предельные значения напряжения пробоя материала самого электрода.

#### **Описание превосходящих свойств, полученных в результате активации двух сплошных пластинчатых электродов из биоугля**

Электроды из активированного угля после карбонизации, полученные с помощью других предшествующих способов (как описано в заявках на патент Favetta, включенных выше посредством ссылки), могут проявлять гидрофобное поведение при первоначальном контакте с водным раствором электролита при применении способов по настоящему изобретению, описанных в настоящем документе. Обычно это происходит из-за неполной карбонизации и активации на предыдущих этапах или в ранее примененных методах активации (см. патентные заявки Favetta), что затем приводит к менее активному образованию вследствие тепловыделения микро- и нанопор внутри электрода или может быть вызвано закупоркой пор

внутри электродов или на поверхности электродов из-за побочного продукта карбонизации, который может покрывать поверхность электрода и покрывать стенки внутренних пор и каналов электродов во время карбонизации (см. Favetta, et al., предварительная заявка № 62/826005). Такие нежелательные побочные продукты карбонизации могут включать в себя смолы, олигомеры и сахара, такие как полисахариды.

Однако описанная в настоящем документе электролизная обработка позволяет водному раствору электролита просачиваться во внутренние структуры электрода для последующего катализа, окисления и взаимодействия, вследствие чего образовавшиеся газы вытесняются наружу, при этом расширяя поры и удаляя любые покрытия из побочных продуктов карбонизации. Было подтверждено, что пластины после электролиза обладали более гидрофильными свойствами по сравнению с пластинами электродов до такого электролиза. Кроме того, открытие и расширение пор позволило ускорить и повысить доступность электролитов (меньшее сопротивление диффузии) и продемонстрировало значительное улучшение емкости, псевдоемкости, скоростей заряда и разряда аккумулятора, а также улучшение общей плотности энергии и удельной мощности в готовых устройствах, а также улучшение показателей удельной емкости и объемной скорости электрода топливного элемента.

Хотя настоящее изобретение было описано со ссылкой на иллюстративные варианты осуществления и реализации, настоящее изобретение не ограничивается такими иллюстративными вариантами осуществления/реализации. Скорее, системы/способы по настоящему изобретению могут быть подвержены модификациям, изменениям и уточнениям, которые будут очевидны для специалистов в данной области техники, исходя из описания, приведенного в настоящем документе, и настоящее описание включает в себе такие модификации, изменения и уточнения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства высокоактивированного электрода, включающий соединение углеродсодержащей электродной пластины из биоугля с токопроводящим зажимом, причем биоуголь образуется путем карбонизации материала биомассы, и где углеродсодержащая электродная пластина из биоугля включает поверхности пластины и поры, где поры включают поверхности пор, и где внутри пор и на поверхностях пор находятся одно или более органических соединений;

погружение углеродсодержащей электродной пластины из биоугля и ответного электрода в водную солевую ванну;

приложение напряжения между 1,65 и 5,5 В между токопроводящим зажимом и ответным электродом так, чтобы обеспечить протекание постоянного тока на погруженной углеродсодержащей электродной пластине из биоугля, при этом полярность приложенного напряжения циклически изменяют в течение трех или более циклов в течение по меньшей мере 2 минут на каждую полярность, чтобы осуществить электрохимическую обработку электролиза для гидролиза молекул воды в водной солевой ванне, тем самым (i) генерируя газообразный водород, (ii) генерируя ионы водорода, (iii) генерируя газообразный кислород, (iv) генерируя ионы гидроксильной группы на основе реакции гидроксильных ионов, образующихся при гидролизе молекул воды с солью в водной солевой ванне, и (v) электролизировав одно или более органических соединений в порах и на поверхности пор углеродсодержащей электродной пластины из биоугля;

при этом электрохимическая обработка электролизом выполнена так, чтобы удалить одно или более органических соединений из углеродсодержащей электродной пластины из биоугля, по меньшей мере, частично, за счет прохождения пузырьков газообразного водорода и газообразного кислорода через поры углеродсодержащей электродной пластины из биоугля, и

при этом углерод, образующийся при электролизе углеродсодержащей электродной пластины из биоугля и поверхностей пор для создания на них дополнительной углеродсодержащей структуры;

тем самым электрохимически активируя углеродсодержащую электродную пластину из биоугля, увеличивая активную и полезную общую площадь поверхности углеродсодержащей электродной пластины из биоугля и увеличивая электрическую и химическую способность к поглощению углеродсодержащей электродной пластины из биоугля.

2. Способ по п. 1, в котором указанное прикладываемое напряжение составляет между 1,7 и 5,5 В.

3. Способ по п. 1, в котором электрохимическая обработка электролизом создает свободные радикалы и газы на поверхности углеродсодержащего электрода из биоугля и в его порах.

4. Способ по п. 3, в котором образовавшиеся газы образуют газовые пузырьки.

5. Способ по п. 3 или 4, в котором газовые пузырьки расширяются в порах и на поверхностях пластины углеродсодержащего электрода из биоугля и выходят из углеродсодержащей электродной пластины из биоугля, тем самым выталкивая, вынося и унося одно или более органических соединений, существующих на поверхностях пластины и в порах углеродсодержащей электродной пластины из биоугля.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором для электрохимических реакций и газовой очистки пор и удаления из углеродсодержащей электродной пластины из биоугля нежелательного материала, включая

по меньшей мере одно из смол, масел, сахаров и прочих примесей, применяют обработку электролизом.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором растворитель и электролит, относящиеся к электрохимической обработке электролизом, выбраны из группы, состоящей из водного раствора гидроксида калия, водного раствора серной кислоты, водного раствора хлорида калия или их комбинаций, чтобы сделать возможным рост и осаждение по меньшей мере одного из графена/графита и нанесение покрытия из графеновых и графитовых материалов на поверхности и внутри пор углеродсодержащих электродов из биоугля.

8. Способ по п.7, в котором источники углерода для роста графеновых и графитовых структур на поверхностях, а также внутри каналов и пор углеродсодержащих электродных пластин из биоугля происходят из свободно-радикальных углеродных фрагментов.

9. Способ по п.1 или 8, в котором для содействия росту графено/графитоподобного материала под воздействием приложенного электрического поля применяют указанный ответный электрод углеродсодержащей или неуглеродсодержащей структуры, при этом указанный материал покрывает поры, стенки каналов и поверхности электрода.

10. Способ по п.1, в котором для улучшения свойств материалов в ванне с растворителем для роста наноструктур/покрытия поверхности и внутренних пор электродных пластин металлами применяют металлический ответный электрод.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором прошедшие дополнительную обработку пластины из биоугля демонстрируют увеличение емкости, псевдоемкости и/или способности накапливать энергию в результате вышеупомянутых обработок с помощью электрического поля приложенного напряжения и вариантов осуществления электролиза.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором электрод после электролитической обработки ополаскивают и сушат для применения в составе неводной системы.

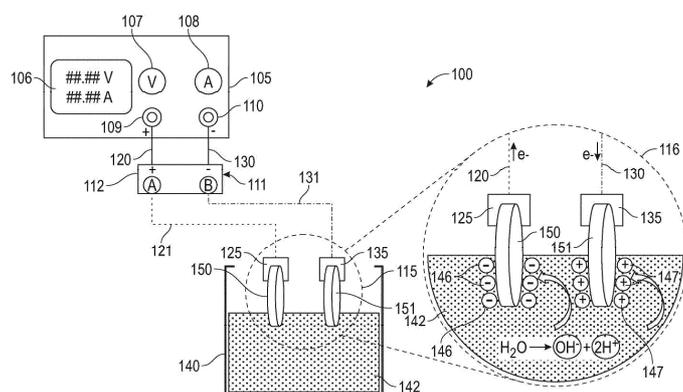
13. Способ по п.12, в котором неводную систему выбирают из группы, состоящей из ультраконденсаторов, предусматривающих применение органических растворителей.

14. Способ по п.13, в котором органический растворитель выбран из пропиленкарбоната и ацетонитрила.

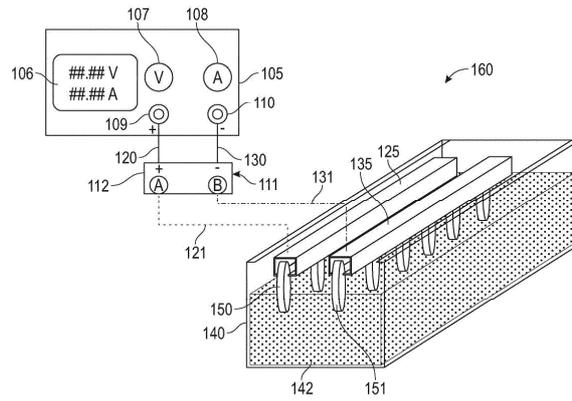
15. Способ по п.12, дополнительно содержащий одну или более растворенных солей.

16. Способ по п.15, в котором одна или более растворенных солей выбраны из тетрафторборатов, гексафторфосфатов, ионных жидкостей, соединений пирролидина, соединений имидазола, бис(трифторметилсульфон)амидов и их комбинаций или фрагментов.

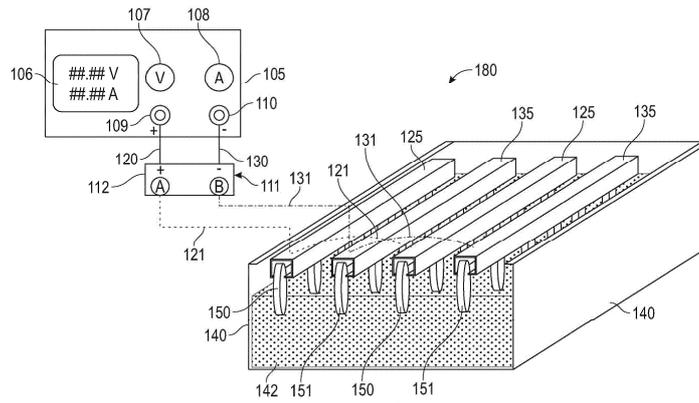
17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором электродные пластины, обработанные описанным способом, имеют дающие преимущество улучшения рабочих характеристик при применении в составе ультраконденсатора, псевдоконденсатора, аккумуляторной батареи или топливного элемента, или в других абсорбирующих и/или десорбирующих системах.



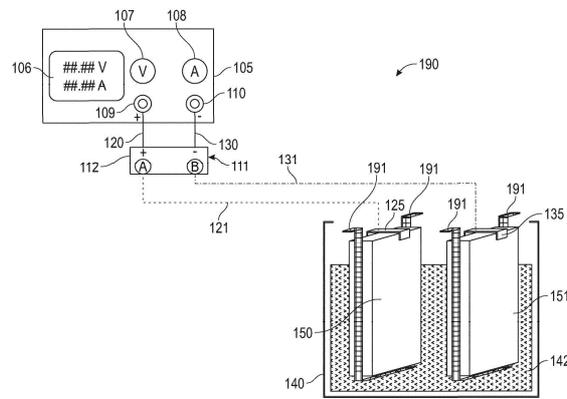
Фиг. 1А



Фиг. 1В

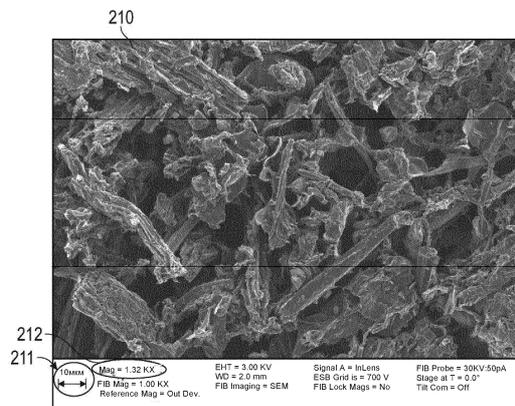


Фиг. 1С

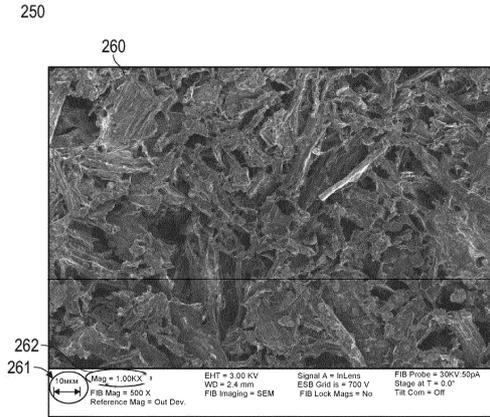


Фиг. 1D

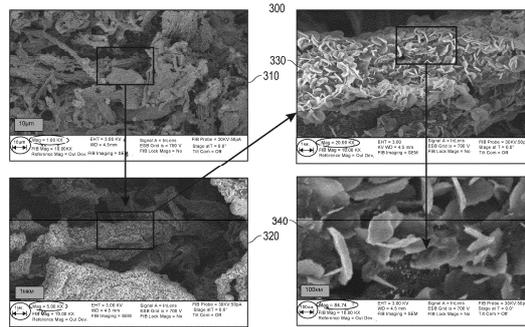
200



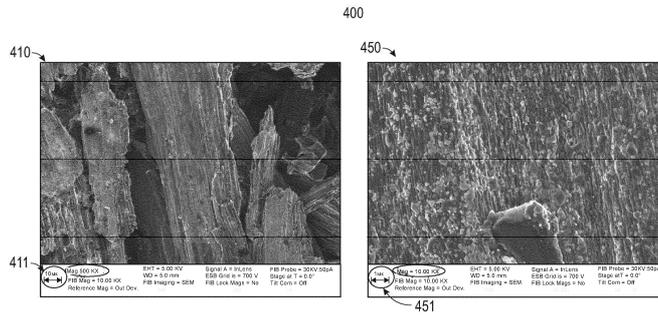
Фиг. 2А



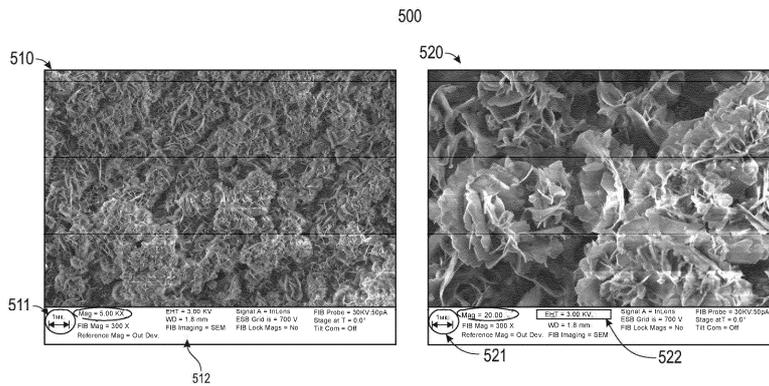
Фиг. 2В



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5