

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047831**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.09.17

(21) Номер заявки
202192593

(22) Дата подачи заявки
2020.03.30

(51) Int. Cl. **C01B 31/02** (2006.01)
C01B 32/05 (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01)
H01G 9/042 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОАКТИВИРОВАННОГО МОНОЛИТНОГО СЕТЧАТОГО ЭЛЕКТРОДА ИЗ БИОУГЛЯ**

(31) **62/826,005**

(32) **2019.03.29**

(33) **US**

(43) **2022.03.24**

(86) **PCT/US2020/025708**

(87) **WO 2020/205731 2020.10.08**

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

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

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

(56) **US-A1-20170040083
WO-A1-2018183564
WO-A1-2014190235
US-A1-2018280927
US-A1-20170190633
US-A1-20170362719**

URSUA et al., "Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends." Proceedings of the IEEE 100.2 (2011): 410-426.; entire document; especially Fig. 2; Pg. 411, Pg.417 [online] < <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5898382> >

(57) Способ изготовления высокоактивированного, высокопористого, высокоэлектропроводящего монолитного сетчатого электрода для применения в устройстве накопления электрической энергии, включая ультраконденсатор, псевдоконденсатор, аккумуляторную батарею, или в устройстве для производства электроэнергии, таком как топливный элемент, или в устройстве для производства газа, таком как генератор водорода или генератор кислорода.

B1

047831

047831

B1

Уровень техники

1. Перекрестная ссылка на родственную заявку

Изобретение испрашивает приоритет предварительной заявки под названием Process for Producing a Highly Activated, Monolithic Net-Shaped Biomass Electrode for Use in an Ultracapacitor, Pseudo-Capacitor, Battery or Fuel-Cell, которая была подана 29 марта 2019 г., и которой был присвоен серийный номер 62/826005. Полное содержание вышеупомянутой предварительной заявки включено в настоящий документ путем ссылки.

2. Область техники

Настоящее изобретение относится к способам изготовления электродов для устройств хранения электроэнергии, устройств, вырабатывающих электроэнергию, и получению газообразного водорода и газообразного кислорода, причем такой способ включает составление преимущественной составной смеси биомассы, пропитку биомассы агентами для предварительной активации и/или предшественниками, отливку или формование пропитанной смеси биомассы для формирования монолитных брикетов или пеллет биомассы (далее просто называемых "брикетами") предварительной формы, и обугливание брикетов в печи для получения электропроводящих монолитных углеродистых электродов из биоугля окончательной формы с иерархическими порами и каналами. Настоящее изобретение также относится к применению монолитных электродов, изготовленных в соответствии с раскрытым способом, в ультраконденсаторах, псевдоконденсаторах, аккумуляторных батареях и топливных элементах, а также газогенераторах на основе электролиза. При обработке и придании предварительной формы "необугленной" биомассе в брикеты-предшественники не применяются связующие. Монолитные брикеты предварительной формы подвергаются последующему обугливанию при высокой температуре, в результате чего они уменьшаются в размерах для получения монолитных электродов из активированного биоугля окончательной формы с высокой площадью поверхности, содержащих иерархические каналы и поры. При изготовлении углеродистого монолитного электрода из биомассы не применяются связующие. Эти монолитные электроды из биоугля окончательной формы могут быть дополнительно сформированы и активированы перед окончательной сборкой в ультраконденсатор, псевдоконденсатор, аккумуляторную батарею или топливный элемент, или применены в качестве электродов в газогенераторе на основе электролиза для получения водорода и/или кислорода.

3. Предпосылки создания изобретения

С увеличением глобального потребления энергии и спроса на нее растет спрос на возобновляемые, устойчивые и чистые источники энергии, а также на новые, универсальные и масштабируемые системы хранения энергии. Для хранения электроэнергии, в частности, основное внимание уделяется аккумуляторным батареям из-за высокой плотности энергии, которую они способны накапливать. Однако ультраконденсаторы и псевдоконденсаторы оказались перспективными электрохимическими устройствами накопления энергии благодаря высокой плотности энергии, низкой стоимости, отличной способности к заряду-разряду, длительному сроку службы и экологическим преимуществам. Топливные элементы не хранят электричество, а скорее обеспечивают энергоэффективный способ преобразования химически накопленной энергии, содержащейся в водороде и углеводородном топливе, непосредственно в электричество на электроде и внутри него. Применение топливных элементов для генерирования электроэнергии противоположно применению сгораемого топлива для производства пара посредством последующей турбины для генерирования электроэнергии, что характерно для традиционных электростанций.

Традиционно аккумуляторная батарея широко применяется для многих применений в повседневной жизни. Однако существует множество ограничений, ограничивающих широкое применение аккумуляторной батареи в качестве устойчивого устройства накопления энергии. Например, широкое применение аккумуляторных батарей в сотовых устройствах или автомобилях требует огромного количества лития, никеля, марганца и кобальта, каждый из которых необходимо добывать из земли, тем самым истощая запасы этих природных металлов. Поскольку эти материалы не возобновляются после добычи, их устойчивость весьма ограничена. По мере роста спроса на эти невозобновляемые металлы растет и их цена. Определенный успех был достигнут в переработке этих специфических материалов, связанных с литиевыми аккумуляторными батареями, из отработанных аккумуляторных батарей, но стоимость и повторная очистка представляют много проблем.

Как раскрыто в настоящем документе, в отличие от своих аналогов в виде аккумуляторных батарей, ультраконденсаторы и псевдоконденсаторы могут быть изготовлены с электродами из возобновляемых ресурсов, таких как материал в виде биомассы (например, дерево, например, травы, например, другие ботанические растения), что делает их менее дорогостоящими и более экологичными, чем обычные щелочные или литий-ионные аккумуляторные батареи. Кроме того, ультраконденсаторы способны заряжаться и разряжаться гораздо быстрее и имеют более длительный срок службы с минимальной деградацией по сравнению с аккумуляторными батареями благодаря тому, что в ультраконденсаторах и псевдоконденсаторах энергия сохраняется электростатически, а не химически, как в аккумуляторных батареях. Быстрый заряд-разряд и больший срок службы позволяют ультраконденсаторам работать лучше, служить дольше и применяться в других приложениях, где требуются такие возможности. Основным недостатком обычных ультраконденсаторов является гораздо более низкая плотность энергии по сравнению с

аккумуляторными батареями, обычно 20:1 или хуже для ультраконденсаторов по сравнению с литий-ионными аккумуляторными батареями.

Псевдоконденсаторы можно просто описать как гибриды ультраконденсаторов и аккумуляторных батарей. Как упоминалось выше, ультраконденсаторы хранят электрическую энергию электростатически, в то время как аккумуляторные батареи хранят электрическую энергию химически. Псевдоконденсаторы могут применять аналогичный электрод и механизм переноса ионов, как и ультраконденсаторы, но когда электрическая энергия, переносимая мигрирующим заряженным ионом, достигает электрода противоположной полярности, этот ион связывается с определенными участками на поверхностях электрода псевдоконденсатора посредством слабой химической связи или окислительно-восстановительной реакции, в некоторой степени имитируя химический механизм хранения заряда в аккумуляторе. Это дает псевдоконденсатору гораздо более высокую способность к накоплению энергии, чем прямой подход, применяемый в ультраконденсаторах стандартной конструкции, и приводит к тому, что плотность накопления энергии псевдоконденсатора становится выше, чем у его аналога в виде ультраконденсатора, и приближается к плотности накопления энергии аккумуляторных батарей. Недостатком является то, что при таком подходе плотность мощности псевдоконденсатора (скорость, с которой он может разряжать электрическую энергию) становится намного меньше, чем у вышеупомянутого ультраконденсатора с высокой плотностью мощности. В результате псевдоконденсатор работает скорее как аккумуляторная батарея. Кроме того, механизм химической реакции, применяемый в псевдоконденсаторах, использует металлы, такие как марганец, железо или другие металлы и сплавы, для обеспечения накопления электроэнергии, что требует невозобновляемых способов производства и приводит к сокращению срока службы устройства.

Топливные элементы преобразуют топливный материал, чаще всего водород, чтобы вызвать химическую реакцию внутри электрода, на нем и в нем для получения электроэнергии. Наиболее распространенным топливным элементом является топливный элемент с протонообменной мембраной (ПОМ). Этот тип элементов потребляет водород и кислород (или воздух) для внутренней реакции на мембране и проводящих электродах с образованием воды и электричества. Существуют сложности и трудности в поддержании этих топливных элементов с ПОМ в рабочем состоянии. Раскрытые в настоящем документе способы описывают получение стабильного монолитного углеродного электрода на основе биоугля, который может быть применен в топливных элементах с ПОМ или других видах топливного сырья для топливных элементов.

Помимо вышеупомянутого накопления электроэнергии, существует также потребность в газообразном водороде высокого качества для применения в качестве чистого топлива для двигателей и для вышеупомянутых водородных топливных элементов с ПОМ. Раскрытый в настоящем документе способ описывает получение стабильных монолитных и высокопористых электродов на основе биоугля, которые могут быть применены в системе электролиза воды для непосредственного получения газообразного водорода и газообразного кислорода, которые могут быть непосредственно поданы в водородный топливный элемент с ПОМ. Альтернативно газообразный водород и газообразный кислород, полученные в результате электролиза воды, можно хранить или транспортировать для последующего применения в водородном топливном элементе с ПОМ для генерирования чистой электроэнергии только с водяным паром в качестве побочного продукта выбросов. Кроме того, газообразный водород и газообразный кислород могут быть сожжены в двигателе для получения чистой энергии, не на основе CO_2 , при этом побочным продуктом выбросов может быть только водяной пар.

Настоящее изобретение в целом применимо ко всем разновидностям ультраконденсаторов, псевдоконденсаторов, аккумуляторных батарей и топливных элементов или применяется в качестве электродов в газогенераторе на основе электролиза воды для получения водорода и/или кислорода, благодаря широко применимой природе электродного устройства, когда такой электрод получают с помощью раскрытых в настоящем документе способов. Для краткости, далее мы будем ссылаться на ультраконденсаторы как на один из конечных продуктов, содержащих электроды, полученные раскрытым способом(-ами), поскольку характеристики ультраконденсатора сильнее всего улучшены согласно раскрытому изобретению, и каждый из других типов устройства (такой как псевдоконденсатор, аккумуляторная батарея или топливный элемент) также является подходящим кандидатом на улучшение с применением продукта(-ов) раскрытого способа(-ов); однако все упомянутые устройства для накопления и преобразования электрической энергии включены, воплощены и заявлены как улучшенные с помощью способов согласно настоящему изобретению, как более подробно описано в настоящем документе (в том числе в иллюстративных примерах, приведенных ниже).

Рост интереса к технологии ультраконденсаторов в основном сосредоточился на разработке электродного материала, поскольку электродный материал является основным фактором, определяющим характеристики ультраконденсатора. Пористые углеродные материалы широко применяются в качестве электродных материалов для ультраконденсаторов из-за их высокой площади поверхности и отличной электропроводности. Большинство исследований сосредоточено на разработке высокопористых активированных углеродных материалов с надлежащей электропроводностью с применением экономичных биоматериалов. Эти исследовательские группы и производители изготавливают электроды путем сме-

шивания пеллет, порошка или пыли активированного угля с клейким связующим, затем наносят смесь на токосъемную пластину, обычно тонкую фольгу, такую как алюминиевая фольга, фольга из нержавеющей стали, титановая фольга и т.п. Большинство электродов из активированного угля изготавливаются путем обугливания исходного углеродного материала, такого как смоляной пек, такого как древесные опилки, такого как полимерный порошок на основе углерода, такого как уголь, такого как кокс, такого как нефтяной кокс, такого как графитовые материалы, такого как биомасса и т.п. Эти материалы-предшественники обугливаются при высокой температуре в печи с образованием порошка или пыли активированного угля. После этого этапа обугливания обычно следует активация после обугливания для формирования порошка или пыли активированного угля с применением сильной кислоты, сильной кислоты или основания для деминерализации, и газа или пара диоксида углерода для образования пор. Обычно после одного или нескольких таких этапов активации порошок или пыль активированного угля смешивают с клейким связующим (до 66% по массе по отношению к материалу активного угля) с образованием суспензии или пастообразного вещества для наслоения, покрытия, размазывания или печати суспензии или мелкодисперсного активированного углеродистого материала в виде очень тонкого слоя (обычно толщиной менее 200 мкм) на токосъемную фольгу. Дополнительные способы, такие как электрофорез, применяются в попытке связать активированный углеродистый материал с токосъемниками из фольги. Следует отметить, что такая поверхность раздела углерод-фольга сопряжена с проблемами проводимости, адгезии и коррозии.

Несмотря на то, что указанные способы могут быть эффективными, эти другие способы, безусловно, обладают своими недостатками. Например, добавление клейкого связующего может блокировать каналы и поры материала активированного угля, что может снизить эффективность активированного угля и разбавить общее содержание углерода в готовом электроде. Кроме того, этот способ изготовления ограничивается печатью или нанесением очень тонкого слоя материала активированного угля на токосъемник, что приводит к неудовлетворительной электропроводности и недостаточному применению объема конечного продукта и высоким накладным расходам на упаковку конечного устройства. Адгезия тонкого слоя материала активированного угля также может нарушиться или ухудшиться.

В раскрытом изобретении, описанном в настоящем документе, применяется преимущественный процесс придания окончательной формы, который приводит к получению продукта, представляющего собой толстый, высокопористый монолитный электрод из активированного угля с иерархическими порами и каналами с высокой площадью внутренней поверхности и высокой объемной емкостью без применения адгезивных связующих, которые в противном случае необходимы для удержания частиц активированного угля вместе с помощью других способов. Таким образом, раскрытый способ повышает общую эффективность полученного монолитного электрода и минимизирует накладные расходы на упаковку собранного конечного продукта. Кроме того, раскрытый способ позволяет избежать создания активированного угля в виде пылевидного порошка, который впоследствии потребует связывания и разбавления, и снижения желаемых электрических и физических свойств.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении раскрывается способ изготовления активированных монолитных углеродных электродов с высокой площадью поверхности окончательной формы из материалов биомассы предварительной формы, которые являются самосвязывающимися. Благодаря самосвязывающимся свойствам материала биомассы, обработанного согласно настоящему документу, нет необходимости в химических связующих. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу изготовления толстого монолитного электрода на основе активированного угля окончательной формы, который обеспечивает преимущества при разработке и изготовлении ультраконденсаторов, псевдоконденсаторов, аккумуляторных батарей и топливных элементов или применяется в качестве электродов в газогенераторе на основе электролиза воды для получения водорода и/или кислорода, с гораздо меньшими накладными расходами на упаковку, что позволяет применять больше электродного материала относительно каждого из токосъемников (фольги). Это значительно увеличивает массу электрода и объемное соотношение электрода в общем конечном продукте.

Более конкретно, в настоящем изобретении предлагается способ составления и настройки свойств электродных брикетов из биомассы посредством ряда этапов, таких как выбор материала биомассы и необязательно предварительная обработка биомассы. Как раскрыто в патентах США № 9478324 и 10121563, Favetta et al., иллюстративная предварительная обработка может включать одно или более из: (i) промывки, погружения, химической обработки, деминерализации и сушки биомассы, (ii) измельчения биомассы до желаемых размеров, текстуры, рыхлости и впитывающей способности, (iii) смешивания биомассы из различных растительных источников и различных размеров измельчения/текстуры/рыхлости/впитывающей способности для достижения размеров частиц иерархических компонентов и пористости, (iv) добавления совместимых твердых веществ или жидкостей, которые не являются связующими, для облегчения размягчения и самосвязывания биомассы, и/или (v) придания предварительной формы увлажненной смеси биомассы путем прессования с необязательным нагреванием или термообработкой для формирования самосвязанных брикетов биомассы, которые являются предшественниками для электродов из биоугля.

Кроме того, в настоящем изобретении предлагается способ обугливания брикетов биомассы предварительной формы в высокотемпературной печи и необязательно дальнейшей активации самосвязанных обугленных электродов из биомассы для получения толстых высокопористых и активированных монолитных брикетов электрода из биоугля окончательной формы для применения в ультраконденсаторах, псевдоконденсаторах, аккумуляторных батареях и электрических топливных элементах или в качестве электродов в газогенераторе на основе электролиза воды для получения водорода и/или кислорода.

Дополнительные признаки, преимущества и применения раскрытых способов будут очевидны из следующего подробного описания, особенно при прочтении в сочетании с прилагаемыми фигурами.

Краткое описание графических материалов

Чтобы помочь специалистам в данной области техники при реализации на практике раскрытых способов, ссылка сделана на прилагаемые графические материалы.

На фиг. 1 показана схематическая блок-схема иллюстративного способа обработки в соответствии с настоящим изобретением для измельчения, смешивания, придания предварительной формы, прессования с нагревом, обугливания и извлечения углеродистых монолитных электродов из биоугля.

На фиг. 2 представлена схематическая блок-схема, предоставляющая более подробное представление о подготовке чистой формовочной системы прессующих плит согласно настоящему изобретению.

На фиг. 3 представлена схематическая блок-схема, предоставляющая более подробное изображение, показывающее разборку прессованного, нагретого и термообработанного формовочного узла прессующих плит согласно настоящему изобретению.

На фиг. 3А показана схематическая блок-схема, показывающая этап промывки/очистки согласно настоящему изобретению.

На фиг. 4 показано схематическое изображение в разобранном виде иллюстративного ультраконденсатора согласно настоящему изобретению.

На фиг. 5 показан схематический вид в разрезе углеродистого монолитного электрода из биоугля, собранного в стопку, согласно настоящему изобретению.

На фиг. 6 показана фотография фактического конечного устройства (распиленного пополам механическими средствами), изготовленного и собранного в соответствии с раскрытыми способами для обеспечения накопления электроэнергии от одного ультраконденсаторного устройства при 12 вольтах постоянного тока.

На фиг. 7 показано изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (далее SEM), брикета биоугля, который был обуглен без применения раскрытых сеток для отведения газов, при 40480-кратном увеличении согласно настоящему изобретению.

На фиг. 8 показано SEM-изображение (260000-кратное) брикета биоугля, который был обуглен с применением раскрытой сетки для отведения газов, и на котором показаны заметные поры и каналы, обеспечивающие превосходные эффекты активации для накопления электроэнергии согласно настоящему изобретению.

На фиг. 9 показано два (2) SEM-изображения брикетов биоугля, которые были активированы газом при повышенных температурах с CO₂ и с применением раскрытой сетки для отведения газов при 166790-кратных увеличениях с 1000-кратным и 167080-кратным увеличением посредством ФИП (фокусированного ионного пучка) с 264000-кратным ФИП-увеличением соответственно.

Описание иллюстративных вариантов осуществления

Настоящее изобретение далее описано со ссылкой на иллюстративные варианты реализации. Как будет очевидно специалистам в данной области техники, настоящее изобретение не ограничивается конкретными вариантами реализации, раскрытыми в настоящем документе, но может быть модифицировано, изменено и/или усовершенствовано на основе изобретения, представленного в настоящем документе. Настоящее изобретение явно охватывает такие модификации, изменения и/или усовершенствования, которые будут очевидны специалистам в данной области техники на основе изобретения, изложенного в настоящем документе.

Описание приложенных графических материалов

Как отмечено выше, на фиг. 1 показана схематическая блок-схема (100) иллюстративного способа обработки в соответствии с настоящим изобретением для измельчения, смешивания, придания предварительной формы, прессования с нагревом, обугливания и извлечения углеродистых монолитных электродов из биоугля, включающая следующие элементы:

- 50 - биомасса, выбранная для измельчения до крупного размера частиц;
- 55 - измельчитель биомассы, выполненный с возможностью крупного измельчения;
- 104 - крупные частицы измельченной биомассы;
- 60 - биомасса, выбранная для измельчения до мелкого размера частиц;
- 65 - измельчитель биомассы, выполненный с возможностью мелкого измельчения;
- 105 - мелкие частицы измельченной биомассы;
- 110 - сухая смесь биомассы разного выбранного размера частиц и смеси;
- 120 - смесительный сосуд для смешивания частиц биомассы разного размера;
- 112 - сосуд, содержащий агенты для предварительной активации и/или предшественники;

- 114 - агенты для предварительной активации и/или предшественники в сосуде 112;
- 115 - смесь в 120 требуемых смесей биомассы (110) и средств для предварительной активации и предшественников (114);
- 130 - чистый формовочный узел прессующих плит, дополнительно изображающий смесь биомассы/средства для предварительной активации/предшественников, помещенные в полости формовочного узла прессующих плит;
- 140 - чистая нагреваемая система прессования;
- 141 - чистая верхняя нагреваемая прессующая плита 140;
- 142 - чистая нижняя нагреваемая прессующая плита с нагревом 140;
- 144 - процесс формовочного прессования с нагревом (140), применяемый к формовочному узлу (130) прессующих плит, который включает удержание подготовленной смеси биомассы/предшественника (115) внутри (13), тем самым формируя брикеты (150) биомассы окончательной формы. Такой процесс термообработки с формовочным прессованием вызывает утечку некоторых средств для предварительной активации/предшественников (114), вытекающих на систему (130) плит и на нагреваемые плиты прессовальной машины (141) и (142), в результате чего они становятся загрязненными/грязными и превращаются в (146) и (147) соответственно. Последующий сброс давления, прилагаемого формовочной системой 145 прессования, для обеспечения возможности извлечения загрязненных/грязных формовочных прессующих плит (330), содержащих термообработанные брикеты (150) биомассы предварительной формы;
- 145 - загрязненная/грязная нагреваемая формовочная система (140) прессующих плит;
- 146 - загрязненная/грязная верхняя нагреваемая прессующая плита 145;
- 147 - загрязненная/грязная нижняя нагреваемая прессующая плита 145;
- 149 - процесс очистки, применяемый для очистки загрязненной/грязной формовочной прессовальной машины (145) с нагревом, возвращающий ее в чистое и пригодное для применения состояние (140);
- 150 - брикеты биомассы предварительной формы, извлеченные из формовочной системы прессующих плит, удаленные из (130), где (130) теперь изображен как загрязненная/грязная формовочная система (330)
- прессующих плит, с более подробным описанием разборки и удаления, представленным на фиг. 3 (300) и фиг. 3А (350);
- 160 - система высокотемпературной печи для обугливания;
- 162 - съемный нижний лоток системы печи;
- 164 - нижняя сетка между нижним лотком и брикетами биомассы предварительной формы на нем;
- 166 - верхние грузы;
- 168 - верхняя сетка на брикетах биомассы предварительной формы и под верхними грузами;
- 170 - обугленные монолитные углеродистые электроды из биоугля.
- На фиг. 2 представлена схематическая блок-схема (200), предоставляющая более подробное представление о подготовке чистой формовочной системы прессующих плит согласно настоящему изобретению, включающая следующие элементы:
- 200 - блок-схема, изображающая подготовку чистой формовочной системы (130) прессующих плит, ее сборку и добавление в нее подготовленного биоматериала (115), причем указанная формовочная система прессующих плит состоит из частей 231, 232, 233, 235, 236, 237, среди прочих компонентов, дополнительно описанных ниже;
- 321 - нижняя плита формовочного прессующего узла;
- 232 - центральная формирующая формовочная прессующая плита с щелевыми или цилиндрическими отверстиями для формирования полостей при прикреплении и фиксации к 231;
- 233 - верхняя прессующая плита формовочного прессующего узла;
- 235 - крепления для сборки, прикреплению и удержания вместе 231 и 232;
- 236 - цилиндрические вставки в виде прессующих стержней, которые вдавливают смесь (115) биомассы в полости подузла 239;
- 237 - смоченные цилиндрические вставки (236) в виде прессующих стержней, смоченные антиадгезионной смазкой 242 в виде неприлипающего смазочного материала, описание которого приведено ниже;
- 239 - подузел 231, 232, 235 с добавлением смеси (115) биомассы в полости подузла и последующим вдавливанием в полости с помощью (237), причем все части подузла были смазаны материалом 242 антиадгезионной смазки;
- 240 - сосуд, содержащий смазочный материал 242 антиадгезионной смазки;
- 242 - смазочный материал антиадгезионной смазки, применяемый для смачивания всех частей подузла 239 для предотвращения прилипания 115 при прессовании в нагреваемом формовочном прессе 140.
- На фиг. 3 представлена схематическая блок-схема, предоставляющая более подробное изображение, показывающее разборку прессованного, нагретого и термообработанного формовочного узла прессующих плит согласно настоящему изобретению, включающая следующие элементы:
- 300 - блок-схема, показывающая разборку 330, который представляет собой прессованный, нагре-

тый и термообработанный формовочный узел (130) прессующих плит, который впоследствии был спрессован и термообработан в (140) и (145), и в котором содержатся брикеты (150) биомассы предварительной формы, дополнительно показывающая части и компоненты формовочной системы прессующих плит, ранее называемые чистыми частями 231, 232, 233, 235, 236, 237, теперь называемые загрязненными/грязными компонентами формовочной системы прессующих плит и перенумерованные как 331, 332, 333, 335, 336, 337;

330 - термообработанный формовочный прессующий узел, содержащий брикеты биомассы предварительной формы в полостях формовочной системы прессующих плит; кроме того этот формовочный узел прессующих плит загрязнен и является грязным на своих поверхностях;

333 - загрязненная верхняя плита, удаленная из узла 330;

331 - загрязненная нижняя прессующая плита формовочной системы прессующих плит, дополнительно показывающая полученные в результате брикеты (150) биомассы окончательной формы под загрязненными прессующими стержнями (336);

332 - загрязненная центральная плита формовочной системы прессующих плит;

335 - удаленные и загрязненные крепления формовочной системы прессующих плит;

336 - загрязненные прессующие стержни, удаленные из полостей 332 и впоследствии отделенные от брикетов (150) биомассы предварительной формы;

339 - все еще собранный подузел формовочной системы прессующих плит со снятой крышкой (333);

350 - этап промывки для очистки 331, 332, 333, 335, 336, благодаря чему они восстанавливаются для применения в этапах и процедурах, изображенных на фиг. 2 в качестве частей 231, 232, 233, 235, 236.

На фиг. 3А показана схематическая блок-схема (355), показывающая этап промывки/очистки согласно настоящему изобретению, включающая следующие элементы:

355 - блок-схема, показывающая этап промывки/очистки частей 331, 332, 333, 335, 336, благодаря чему они превращаются обратно в чистые компоненты 231, 232, 233, 235, 236 формовочных прессующих плит.

На фиг. 4 показано схематическое изображение в разобранном виде иллюстративного ультраконденсатора (400) согласно настоящему изобретению, включающее следующие элементы:

400 - схематическое изображение в разобранном виде иллюстративного ультраконденсатора согласно настоящему изобретению, содержащего 410, (440) и (460);

410 - процесс, посредством которого сухие углеродистые монолитные электроды (170) из биоугля и непроводящая пористая разделительная мембрана смачиваются электролитом (414) из контейнера (412);

412 - контейнер, содержащий электролит (414);

414 - электролит, применяемый при сборке раскрытого в настоящем документе варианта осуществления электрода для изготовления конечного продукта в виде устройства (440) накопления электроэнергии;

175 - сухая непроводящая пористая разделительная мембрана;

428 - электрод (170), который был смочен электролитом (414) для последующего применения в качестве электрода согласно варианту осуществления при заданной полярности напряжения, противоположной полярности напряжения, приложенной к (430);

429 - проводящий клей или эпоксидная смола, применяемая для прикрепления и приклеивания (428) и (430) к (424);

430 - электрод (170), который был смочен электролитом (414) для последующего применения в качестве электрода согласно варианту осуществления при заданной полярности напряжения, противоположной полярности напряжения, приложенной к (428);

432 - мембранный разделитель (175), смоченный электролитом (414);

440 - схематическое изображение в разобранном виде иллюстративного ультраконденсатора согласно настоящему изобретению, показывающее подробный порядок сборки каждого компонента на устройстве накопления электроэнергии согласно конечному варианту осуществления;

422 - неэлектропроводящие концевые сжимающие плиты для сжатия и удержания устройства накопления электроэнергии вместе;

424 - электропроводящие коллекторы заряда;

426 - уплотнительные устройства из непроводящего эластомера, например, показанные уплотнительные кольца;

428 - верхний монолитный электрод из биоугля окончательной формы с электролитом (414) на нем и внутри, полученный согласно раскрытому в настоящем документе способу;

430 - нижний монолитный электрод из биоугля окончательной формы с электролитом (414) на нем и внутри, полученный согласно раскрытому в настоящем документе способу;

432 - непроводящий и пористый мембранный разделитель с электролитом (414), нанесенным на него в (410), помещенный между (408) и (410) и герметизированный посредством (406);

440 - схематическое изображение сбоку в сжатом и собранном виде иллюстративного ультраконденсатора согласно настоящему изобретению, показывающее подробный порядок сборки каждого ком-

понента на устройстве накопления электроэнергии согласно конечному варианту осуществления.

На фиг. 5 показан схематический вид в разрезе углеродистого монолитного электрода из биоугля, собранного в стопку, согласно настоящему изобретению, включающий следующие элементы:

500 изображает схематическую сборку согласно варианту осуществления углеродистых монолитных электродов (428) и (430) из биоугля, собранных в стопку, что позволяет каждому из потенциалов напряжения, хранящихся в такой паре электродов (428) и (430) соответственно, быть добавленным в пределах варианта осуществления конечного устройства, чтобы создать полностью готовое конечное устройство, которое заряжает, хранит и доставляет любое желаемое напряжение, и конечное устройство, полученное согласно раскрытым в настоящем документе изобретениям, и не ограниченное рабочим окном напряжения электролита.

На фиг. 6 показана фотография (600) фактического конечного устройства (распиленного пополам механическими средствами), которое было изготовлено согласно раскрытому способу и собрано согласно (500) для успешного обеспечения накопления электроэнергии от одного ультраконденсаторного устройства при 12 вольтах постоянного тока.

На фиг. 7 показано SEM-изображение брикета биоугля, который был обуглен без применения раскрытых сеток для отведения газов, при 40480-кратном увеличении согласно настоящему изобретению, где:

710 - изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, брикета биоугля, который был обуглен без применения раскрытых сеток (164) и (168) для отведения газов; следует отметить, что на изображении (710) показаны заметные слои смол и карамелизованных сахаров, блокирующие поры и каналы. SEM-изображение предоставляет данные об 40480-кратном увеличении образца

На фиг. 8 показано SEM-изображение (260000-кратное) брикета биоугля, который был обуглен с применением раскрытой сетки для отведения газов, и на котором показаны заметные поры и каналы, обеспечивающие превосходные эффекты активации для накопления электроэнергии согласно настоящему изобретению.

800 показывает SEM-изображение 810 брикета биоугля, обугленного с применением раскрытой сетки (164) и (168) для отведения газов; следует отметить, что на изображении 810 показаны заметные поры и каналы, обеспечивающие превосходный эффект активации для накопления электроэнергии. SEM-изображение предоставляет данные о 260000-кратном увеличении образца.

На фиг. 9 показано два (2) SEM-изображения (900) брикетов биоугля, которые были активированы газом при повышенных температурах с CO_2 и с применением раскрытой сетки для отведения газов при 166790-кратных увеличениях с 1000-кратным и 167080-кратным увеличением посредством ФИП (фокусированного ионного пучка) с 264000-кратным ФИП-увеличением соответственно.

910 - изображение брикета биоугля, который был активирован газом при повышенных температурах с помощью CO_2 и с применением раскрытой сетки для отведения газов. Данные SEM указывают на то, что увеличение образца 910 является 166790-кратным, ФИП-увеличение - 1000-кратным. Следует отметить, что на 910 показаны заметные иерархические поры и каналы, обеспечивающие превосходные эффекты активации для накопления электроэнергии.

920 - изображение брикета биоугля, который был активирован газом при повышенных температурах с помощью пара и с применением раскрытой сетки для отведения газов. Данные SEM указывают на то, что увеличение образца 910 является 167080-кратным, ФИП-увеличение - 264000-кратным. Следует отметить, что на 920 показаны заметные иерархические поры и каналы, обеспечивающие превосходные эффекты активации для накопления электроэнергии.

Составление и "тонкая настройка" свойств материала брикетов биомассы предварительной формы.

Выбор и предварительная обработка биомассы.

Выбор видов исходного растения для биомассы, агрономический выбор, способ и время сбора урожая, промывка с предварительной обработкой собранной биомассы, погружение, химическая обработка, деминерализация и сушка сырья биомассы - все это ключевые факторы для получения превосходного электрода согласно раскрытому способу. Заявитель включает в настоящий документ путем ссылки два (2) ранее выданных патента США на имя Favetta et al., а именно патенты США № 9478324 и 10121563, в которых содержатся сведения, относящиеся, среди прочего, к выбору и предварительной обработке биомассы. Все раскрытия патентов '324 и '563 включены в настоящий документ посредством ссылки.

Измельчение биомассы для облегчения изготовления брикета предварительной формы.

Измельчение (исходных промытых/высушенных) материалов биомассы выполняется для получения частиц биомассы, обработанных до набора диапазонов желаемых размеров частиц, текстуры, рыхлости и впитывающей способности, чтобы применять их в качестве предшественника для создания структуры иерархических пор в электроде после его обугливания. В раскрытом способе для получения измельченной биомассы, как описано конкретнее ниже в разделе "Примеры и контрпримеры", могут быть применены различные способы, включая применение потребительских кофемолок, а также технологичной лабораторной мельницы Retch ZM-200 с переменной частотой вращения до 18000 об/мин, режущими роторами, и рядом типов и размеров сита. Однако может быть применен любой эффективный способ измельчения, включая такое оборудование, как потребительские кофемолки, промышленные размалывающие

машины, бензопилы, измельчители, ножницы для стрижки живой изгороди, вальцовые мельницы, шаровые мельницы, молотковые мельницы и т.п. Таким образом, настоящее изобретение предполагает применение любого режущего или измельчающего устройства, которое может быть применено для получения частиц желаемого размера, текстуры, рыхлости и впитывающей способности. Этот набор устройств может быть заменяющим (достаточно одного или другого) для данного этапа измельчения или требования к размеру частиц, или такое устройство может быть очень специфическим, например, конкретный размер вращающихся лопастей молотковой мельницы или профиль размеров с размером ячеек сита, конкретный размер зубчатого ротора, решетчатой дробилки или режущего сита, или другие конкретные комбинации, основанные на распределении частиц по размерам измельчения и смеси, и, следовательно, на конечных свойствах электрода, которые необходимо достичь.

Размер и "пушистость" измельчения частиц биомассы являются важными факторами, которые влияют и контролируют самосвязывание брикетов биомассы промежуточной формы, высвобождение брикетов из технологического оборудования и предотвращение прилипания брикетов к нему, а также они важны для свойств конечного продукта в виде обугленного электрода. Кроме того, эти же исходные свойства важны для совместимости этапов дополнительной активации после обугливания полученного в результате обугленного электрода, а также для характеристик накопления электроэнергии, характеристик преобразования топливных элементов или газогенератора на основе H_2/O_2 с электролизом воды конечного продукта в виде монолитного электрода, полученного согласно способу.

Способы измельчения биомассы, раскрытые выше, могут быть применены в соответствии с настоящим изобретением для получения размеров частиц измельченной биомассы, которые можно назвать "крупными" (т.е. когда большинство частиц имеют размер приблизительно $1 \text{ мм} \times 5 \text{ мм}$), "средними" (т.е. когда большинство частиц имеют размер приблизительно $0,1 \text{ мм} \times 2 \text{ мм}$) и/или "мелкими" (т.е. когда все частицы имеют размер менее $0,25 \text{ мм}$ в любом измерении). Необязательно для получения размеров частиц с очень узкими диапазонами распределения, образуемых посредством специальных калиброванных решетчатых дробилок или сит, например, 500 мкм , 200 мкм , 120 мкм , 80 мкм , 25 мкм , 20 мкм или тому подобное, могут применяться более контролируемые научные способы измельчения.

Размеры частиц менее 20 мкм не были получены в иллюстративных вариантах осуществления настоящего изобретения, поскольку различия в характеристиках самосвязывания брикетов биомассы предварительной формы не были различимы при включении частиц измельченной биомассы размером значительно менее 80 мкм , а обугливание и активация, и электрические характеристики конечных электродных устройств также не были подвержены влиянию изменчивости размеров частиц менее 80 мкм . Фактические результаты этих составов смесей описаны ниже в разделе "Примеры и контрпримеры".

Различные измельчения биомассы и исходные материалы, как раскрыто выше, затем смешивают для приготовления смеси для изготовления брикета биомассы предварительной формы согласно настоящему изобретению. Это смешивание различных размеров измельчения и различных исходных материалов биомассы далее выполняется как важный способ регулировки конечных свойств материала и создания структур иерархических пор и атрибутов самосвязывания биомассы. После подготовки смеси измельченной биомассы ее необходимо смочить совместимой жидкостью для образования пасты, похожей по консистенции на влажные опилки, вплоть до очень влажного материала, похожего на сваренную овсянку. Эта добавленная жидкость не является клеем или связующим для биомассы, но служит для размягчения поверхностей лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, и пушистых волокнистых расширений измельченной биомассы таким образом, что эти компоненты биомассы имеют открытые химические связи и частично растворяются. Эти химически открытые связи и фибриллы затем заставляют поверхности биомассы и волокнистые расширения самосвязываться, когда биомасса подвергается термообработке на начальном этапе прессования в печи. Эти жидкие добавки либо выдавливаются и вытекают из формовочной системы прессования для придания предварительной формы биомассы, либо испаряются из нее, либо участвуют в органической полимеризации биомассы, не действуя в качестве клея для литья, но могут действовать как сополимер, в зависимости от химического состава, как дополнительно описано ниже.

Смешивание двух или более сырьевых материалов биомассы или размеров частиц рекомендуется при определенных массовых соотношениях, таких как 50% "средних" и 50% мелких частиц, или 50% "средних" и 25% "мелких" частиц и 25% частиц размером 80 мкм . Эти иллюстративные смеси просто иллюстрируют суть рецепта (и не ограничивают его), а реальные примеры удовлетворительного и неудовлетворительного смешивания биомассы раскрыты в разделе "Примеры и контрпримеры" ниже.

Кроме того, необходимо учитывать источник биомассы с конкретными размерами измельчения частиц, чтобы вызвать введение в конечную смесь биомассы количества лигнина относительно гемицеллюлозы, относительно целлюлозы, относительно других органических соединений, таких как сахара, полисахариды, смолы, природные масляные соединения, изопрен, терпены и их полимеры более высокого порядка, включая сесквитерпены, и химические вещества, минералы, металлы и т.п., полученные естественным путем или добавленные. Содержание минеральных веществ дополнительно уменьшается или увеличивается во время подготовки и формовочного прессования с приданием предварительной формы смеси измельченной биомассы или на этапах предварительной промывки и предварительной об-

работки, описанных выше. Дальнейшие соответствующие указания приведены в патентах '324 и '563, ранее включенных в настоящий документ посредством ссылки. Вышеизложенные соображения имеют дополнительный эффект при естественном самосвязывании биомассы и активации *in-situ* в печи во время высокотемпературного обугливания или высокотемпературных этапов после обугливания, описанных ниже.

Смешивание двух или более материалов биомассы с различными размерами зерен и источниками биомассы и дополнительное смачивание жидкими активаторами, предшественниками и самополимеризующимися соединениями биомассы позволяет подготовленной смеси измельченной биомассы укреплять себя и самосвязывать частицы биомассы вместе во время начального этапа термообработки с прессованием в нагреваемой прессовальной машине. Что касается концепции, применяемой к смесям биомассы, то более мелкие частицы и пушистые фибриллы биомассы, такие как "мелкие" частицы или частицы размером 80 мкм, активированные самосвязывающимся агентом-предшественником, преимущественно выполняют роль мостика для естественного самосвязывания и естественного самосвязующего в биомассе для удержания вместе более длинных, с более высоким соотношением сторон средних и крупных измельченных материалов биомассы, тем самым формируя конечные брикеты окончательной формы с превосходными физическими и механическими свойствами. Контрастным отличием данного раскрытого способа получения монолитных брикетов биомассы предварительной формы от других способов, применяющих связующие, является то, что все полученные в результате компоненты, применяемые в данном раскрытом способе, в конечном продукте получены из биомассы и имеют органическое происхождение, не оставляя практически никаких остаточных полимеризационных или самосвязывающихся предшественников, и любые такие остаточные полимеры-предшественники и активаторы удаляются на последующих этапах, что приводит к превосходным электрическим и физическим свойствам конечного продукта в виде самосвязывающегося монолитного электрода из биоугля после высокотемпературного обугливания в печи, высокотемпературной активации и других этапов активации после обугливания. Именно эти превосходные физические и механические свойства позволяют брикетам биомассы предварительной формы, подготовленным согласно раскрытому способу, выдерживать жесткое преобразование при обугливании в монолитный электрод из биоугля в виде брикета, а полученному монолитному электроду из биоугля в виде брикета выдерживать жесткое совместное обугливание *in situ* и активацию, или активацию после обугливания, дополнительно описанные ниже.

Массовое отношение биомассы № 1 (более высокое соотношение сторон, частицы большего размера) к биомассе № 2 (более низкое соотношение сторон, частицы меньшего размера) обычно составляет от 1:10 до 10:1. Это отношение измеряется на сухой основе (приблизительно 10% влаги) и на абсолютно сухой основе (менее 1% влаги) биомассы, и где содержание влаги должно быть измерено для компенсации чистой массы фактической биомассы, а также содержания влаги *in situ*, вызывающего разбавление добавленного активатора и жидкостей-предшественников, которое должно быть компенсировано при подготовке активатора и предшественника для разбавления, концентрации и количества жидкостей для добавления в смесь биомассы. Незначительные/легкие различия в количествах и влажности биомассы, а также в концентрациях и добавлениях жидкостей могут быть допустимы, но должны быть отмечены для поддержания точности и надлежащей эффективности самосвязывания биомассы.

Дополнительные компоненты биомассы третьего, четвертого и т.д. размера частиц, растительного источника и предварительных обработок могут быть применены для дальнейшего контроля и улучшения физических и химических свойств брикета биомассы предварительной формы и, следовательно, физических, химических и электрических свойств конечного обугленного толстого монолитного электродного элемента из биоугля окончательной формы. Эти другие дополнения к основной "базе" из более крупных частиц измельченной биомассы и адгезии более мелких пушистых частиц измельченной биомассы меньшего размера играют роль в укреплении конечного продукта в виде монолитного электрода из биоугля окончательной формы и служат для облегчения электрических или физических улучшений, например, во время обугливания в печи, например, во время высокотемпературной активации после обугливания, например, во время активации электрода после обугливания другими способами (например, в одно-временно поданной заявителем заявке на патент РСТ под названием Process for Producing Highly Activated Electrode Through Electro-Activation (серийный номер РСТ/US2020/025648, которая включена в настоящий документ посредством ссылки).

В ходе экспериментов и разработок загрузка сухой массы биомассы находится в диапазоне от 0,1 г до 10 г на брикет; однако эта загрузка массы была ограничена только размерами экспериментальных прессов и формовочных плит, которые были изготовлены для этой цели, и является неограниченным свойством продукта. Более того, для простоты изготовления этих компонентов пресса и формовочных прессующих плит, полости и прессующие стержни были выполнены в форме соответствующих друг другу цилиндров, что позволило получить брикеты предварительной формы в виде цилиндра и, соответственно, монолитные электроды из биоугля окончательной формы в виде цилиндра. В рамках варианта осуществления могут быть применены любые соответствующие друг другу отверстия полости и прессующие стержни, такие как овальные, такие как эллиптические, такие как квадратные, такие как прямоугольные, такие как любой многоугольник, и, кроме того, они могут быть не планарными или плоскими,

а дополнительно могут быть изогнутыми, такими как седловидные, такие как чашеобразные, как описано в патентах '324 и '563, ранее включенных в настоящий документ посредством ссылки.

Любой размер и форма могут быть применены и охватываются настоящим изобретением. Отношение жидкости к биомассе находится в диапазоне от 0,05 до 10 миллилитров/грамм биомассы на сухой основе, и это является важным свойством, присущим продукту и процессу, с помощью которого изготавливаются конечные продукты в виде электродов, и является зависимым.

Плотность смоченного брикета биомассы предварительной формы может находиться в диапазоне от 0,5 г/см³ до 4 г/см³. Это контролируемое свойство, основанное на соотношениях мелких, средних и крупных частиц в смеси биомассы, рыхлости, пушистости каждой измельченной биомассы, конкретного растительного источника биомассы, загрузки жидкости активатора/предшественника в биомассу и добавления для увлажненной биомассы перед термообработкой с получением монолитного продукта предварительной формы, а также давления, времени и температуры термообработки.

Применение выбранных сельскохозяйственных продуктов в качестве исходных материалов (например, золотарника, тростника обыкновенного, мискантуса, рода "дуб", бамбука, скорлупы кокосовых орехов, скорлупы орехов и т.д.) Дополнительная информация относительно выбора сельскохозяйственных исходных материалов изложена в патентах '324 и '563, ранее включенных в настоящий документ посредством ссылки.

Придание предварительной формы брикетов биомассы осуществляется в отсутствие связующего агента. В качестве самосвязывающихся предшественников в жидком растворе, обычно с водой, применяются соединения природного происхождения или простые соединения, например, протонные кислоты, такие как муравьиная кислота (например, содержащаяся в слюне муравья), уксусная кислота (уксус), пропионовая кислота, или, альтернативно, обычные соли, такие как соль гидроксида калия (щелочь), соль гидроксида натрия, хлорид калия (селитра), хлорид натрия (морская соль), карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия и/или бикарбонат калия. Эти соединения-предшественники, способствующие самосвязыванию биомассы, применяются для смягчения и "разрушения" существующих химических связей и поверхностей целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина биомассы, когда они необязательно увлажняются и нагреваются во время формования прессованием и низкотемпературной термообработкой для создания брикета биомассы предварительной формы, в результате чего материал биомассы меняет форму и связывается с самим собой по мере того, как брикет биомассы подвергается термообработке в своей предварительной форме в нагреваемой формовочной прессовальной машине.

Температура и время обработки в нагреваемом формовочном прессе обычно находятся в диапазоне от 100 до 250°C в течение 1-3 ч, в зависимости от запланированных целевых свойств конечного продукта в виде электрода, состава смеси биомассы, влажности сырой биомассы, а также загрузки и концентрации твердых или жидких активаторов для самосвязывания. Эти твердые или жидкие активирующие соединения не играют никакой роли в связывании частиц биомассы после завершения этапа прессования и термообработки и только способствуют самосвязыванию биомассы на ранних стадиях формирования брикета биомассы во время термообработки в нагреваемом прессе. Хотя некоторые соединения могут оставаться в брикете биомассы после завершения процесса термообработки, например, те, которые находятся в твердой форме до растворения в воде, например, гидроксид калия, хлорид калия, гидроксид натрия, хлорид натрия, карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия, бикарбонат калия и/или другие компоненты жидких соединений, такие как муравьиная кислота, надмуравьиная кислота, уксусная кислота, надуксусная кислота, пропионовая кислота, раствор перекиси водорода, эти жидкие соединения обычно испаряются в процессе термообработки или реагируют с получением материала биомассы с образованием сопряженных соединений исходного материала биомассы или способствуют самосвязывающейся полимеризации биомассы.

Кроме того, раскрытый способ также относится к пропитке смеси биомассы агентом предварительной активации для дополнительного усиления активации и увеличения площади поверхности полученного в результате электрода после отдельного обугливания в печи, причем такое обугливание является отдельным высокотемпературным этапом после первоначальной низкотемпературной термообработки исходной биомассы предварительной формы, и такое обугливание обычно проводится в отдельной печи для высокотемпературного обугливания, как описано дополнительно ниже. Этап пропитки, раскрытый в настоящем документе, относится к добавлению обычных солей, упомянутых выше, таких как соли катиона щелочных металлов и щелочноземельных металлов I и II групп периодической таблицы соответственно, таких как натрий, калий, кальций и т.д., и их анионных аналогов, таких как гидроксид, хлорид, карбонат или бикарбонат и т.д. Эти катионы щелочных металлов (I и II группы) остаются в брикете биомассы после этапа низкотемпературной термообработки с прессованием с нагревом, а затем, когда брикет биомассы предварительной формы обугливается при высокой температуре в отдельной печи для высокотемпературного обугливания, чтобы сформировать полученный в результате желаемый электродный продукт в форме брикета биоугля окончательной формы, эти соли проявляют себя как катализаторы и активирующие агенты, способствующие химическим окислительным и химическим восстановительным функциям для потребления и/или катализа углерода и оксидов углерода с образованием CH₄ (метана), CO₂ (диоксида углерода), CO (монооксида углерода) и других углеродсодержащих газов, как описано в

патентах '324 и '563, ранее включенных в настоящий документ посредством ссылки. Получение этих газов в печи осуществляется внутри биоугля, и выход этих газов из биомассы/биоугля таким образом деоксигенирует и дегидролизует материалы биомассы и восстанавливает углеродистый лигнин, гемицеллюлозу и целлюлозу до чистого углерода или почти чистого углерода, как описано в патентах '324 и '563, ранее включенных в настоящий документ посредством ссылки. Кроме того, это создает поры в биоугле по мере выхода газов, тем самым активируя биоуголь и делая его пригодным для применения в качестве электрода в ультраконденсаторе, псевдоконденсаторе, аккумуляторной батарее, химическом/электрическом топливном элементе и других применениях абсорбентов, таких как очистка жидкости или газа, хранение жидкости или газа, хранение водорода, очистка воды, или он применяется в качестве электродов в газогенераторе на основе электролиза воды для получения водорода и/или получения кислорода и т.д.

Предварительная обработка - пропитка измельченной биомассы и смеси агентами, улучшающими предварительную активацию.

Можно добавлять агенты, улучшающие предварительную активацию, для пропитки внутренних структур растительных клеток биомассы и преобразования и/или удаления нежелательных компонентов, а также для последующего возможного выполнения активации пор и каналов. Следует отметить, что чрезмерное количество или время контакта этих агентов или чрезмерная концентрация или температура оказывают неблагоприятное и пагубное воздействие на биомассу, вызывая полное разжижение биомассы, разрушение твердой и волокнистой структуры биомассы и потерю формирования преимущественных физических и электрических свойств конечного электродного монолита, раскрытого и заявленного в настоящем документе. Концентрация этих твердых веществ или жидкостей, массовое отношение этих твердых веществ или жидкостей к биомассе, а также измельчение биомассы (гранулометрический состав), смесь измельченных частиц и сами отношения в целевой смеси биомассы, а также время и температура контакта твердого или жидкого вещества с целевой биомассой - все это влияет на характеристики смеси биомассы при формировании монолитного брикета предварительной формы в нагреваемой пресовальной машине и характеристики монолитного брикета предварительной формы при обугливания в печи для высокотемпературного обугливания и на заключительных этапах активации брикета электрода из биоугля.

Агент, улучшающий предварительную активацию, может быть кислотным, основным или нейтральным по своей природе.

Можно проводить замачивание измельченной биомассы в водном гидроксиде калия (KOH), карбонате калия (KCO_3), бикарбонате калия (KHCO_3), гидроксиде натрия (NaOH), карбонате натрия (NaCO_3), бикарбонате натрия (NaHCO_3) или других подобных обычных основных или нейтральных солях, а также любой смеси таких солей. Эти активации для самосвязывания имеют тенденцию преимущественно разрушать гидроксильные группы в целлюлозе и гемицеллюлозе, оказывая лишь некоторый эффект на разрушение преимущественно лигнина биомассы, основанного на углеродных кольцах. Кроме того, в этих способах пропитывают биомассу катионами (K^+ , Na^+ , Ca^{++}), что облегчает создание пор в биоугле и активацию на последующем этапе высокотемпературного обугливания в печи. Этот вариант добавления основной или нейтральной соли, раскрытый в настоящем документе, позволяет катионам I или II группы (K^+ , Na^+ , Ca^{++} и т.д.) катализировать окисление и восстановление углерода и углеродных связей биомассы/биоугля во время высокотемпературного обугливания в печи для создания иерархических каналов и пор in-situ в электроде из биоугля. Необходимо соблюдать тонкий баланс количества таких катионов I или II группы. Такая катализация и углеродные реакции под действием катионов I и II группы могут ослабить углеродистую структуру основы электрода из биоугля, что делает дополнительные этапы активации после обугливания немного сложнее, чтобы избежать физического разрушения, но создает более преимущественные поры для переноса ионов в электроды для накопления электроэнергии. Необходимо тщательно следить за равномерным смешиванием этих добавок в смеси частиц биомассы, избегая образования комков и очагов неоднородного добавления, и наблюдать за смесью перед формовочным пресованием, чтобы обнаружить негативное разложение биомассы до нежелательной почти пастообразной консистенции.

В смесь биомассы можно добавлять водные растворы перекиси водорода или кислоты, такой как муравьиная кислота, надмуравьиная кислота, уксусная кислота, надуксусная кислота, азотная кислота, борная кислота или другие протонные или апротонные кислоты, разведенные в воде до раскрытых концентраций. Они облегчают необходимое связывание путем активации поверхностей биомассы и/или участвуют в полимеризации самосвязывания биомассы. Они могут быть добавлены к измельченной биомассе перед окончательным приданием предварительной формы в нагреваемой печи для формовочного пресования. Эти протонные или апротонные кислоты или органические кислоты благоприятствуют реакции с лигнином и ароматическими веществами или углеродными циклическими структурами, и усиливают самосвязывание по лигниновому пути, в отличие от целлюлозного пути реакции, преобладающего при добавлении солевого или основного раствора, описанного выше. Эти кислоты также дополнительно разрушают целлюлозные и гемицеллюлозные структуры, тем самым позволяя этим природным соединениям биомассы менять форму и полимеризоваться как при образовании брикетов биомассы предвари-

тельной формы в печи для термообработки нагреваемой формовочной прессовальной машины, так и при последующем высокотемпературном обугливание в печи. Добавление органической кислоты, раскрытое в настоящем документе, приводит к лучшему связыванию биомассы по сравнению со способом добавления основных или нейтральных солей, также раскрытым в настоящем документе, и поэтому вариант добавления кислоты обеспечивает более прочную углеродистую структуру основы конечного электрода из биоугля. Это позволяет повысить вероятность успеха при достижении механически более прочного конечного электродного продукта, способного выдержать несколько этапов активации с образованием пор для получения электрода с превосходными характеристиками по этому пути.

Углеродный растворитель, такой как толуол, такой как этанол, такой как диметилформамид (DMF), также может быть добавлен к смеси измельченной биомассы до введения биомассы/химической смеси для предварительной активации природных полимеров в биомассе (лигнин, гемицеллюлоза, целлюлоза) путем размягчения и/или растворения части этих соединений биомассы, более конкретно тонких и пушистых фибрилл, и позволяя им менять форму и самосвязываться. Такие органические растворители, как правило, не остаются в конечном брикете биомассы предварительной формы из-за испарения в печати для термообработки низкотемпературного формовочного пресса, и любые незначительные количества такого остаточного растворителя, далее остающегося в брикете предварительной формы из пресса печи, удаляются путем испарения на ранних стадиях нагрева в печи для высокотемпературной обугливания, до достижения фактической конечной температуры обугливания и эффекта обугливания.

Агент для улучшения предварительной активации может быть твердым или жидким. До этого момента в раскрытом способе добавка-активатор, способствующая самосвязыванию биомассы, описана, как правило, как жидкость, с некоторым упоминанием о возможности добавления твердых веществ. Другие усовершенствования раскрытого в настоящем документе способа были выполнены с удовлетворительным успехом путем добавления только твердых активаторов в виде мелкого порошка или кристаллического твердого вещества к смеси измельченной биомассы при подготовке материала биомассы для первоначального получения брикета предварительной формы в печи нагреваемого формовочного пресса. Такое добавление солей или кислот в виде только твердых веществ применяет содержание влаги в биомассе и хорошо работает, когда влажность биомассы составляет выше 15% по массе, с дополнительной помощью адсорбированной влаги окружающей среды в твердой добавке, что является обычным для таких соединений, как твердый гидроксид калия и т.д. Дополнительная влага, способствующая диссоциации ионов твердого вещества, образуется при ограниченном разрушении биомассы, вызванном твердым веществом, поскольку гидроксилы в биомассе распадаются и образуют воду. Необходимо позаботиться о надлежащем перемешивании твердых веществ для равномерного смешивания твердых веществ с образованием смеси измельченной биомассы, а также об увеличении времени контакта для обработки из-за более медленного переноса диссоциированных твердых солей вокруг и в материал биомассы, чтобы облегчить химическую активацию самосвязывающего эффекта биомассы.

Массовое соотношение биомассы и агента для предварительной активации обычно составляет от 1:10 до 10:1.

Альтернативно может быть проведена обработка смеси измельченной биомассы с получением брикета предварительной формы с применением удаляемых формообразующих агентов (таких как соли, воски и т.д.), которые могут быть удалены путем плавления, промывки, обугливания или сжигания, при этом формообразование применяется для введения и отливки контролируемой пористости в объемную структуру брикета из биомассы предварительной формы и последующих электродов из биоугля.

"Гидротермальная" обработка под давлением сырой или измельченной биомассы на поверхности раздела газ/жидкость биомассы при погружении или смачивании жидкостью для сольватации и выборочного и контролируемого извлечения минералов из биомассы или частичной или полной деполимеризации биомассы для резкого увеличения площади поверхности и удаления вредных элементов биомассы (таких как кремнезем, металлы, железо и т.д.) может быть выполнена, как раскрыто в патентах '324 и '563.

Придание предварительной формы - прессование смеси в пеллеты или брикеты.

Применение способов предварительной обработки биомассы для влияния или регулирования свойств брикетов предварительной формы раскрыто в патентах '324 и '563.

Оптимизация времени прессования, состава, давления и силы сжатия для регулировки параметров структуры материала.

Диапазон времени прессования в печи низкотемпературной термообработки при формировании брикетов биомассы предварительной формы обычно составляет по меньшей мере 45 мин, вплоть до 180 минут. В ходе испытаний было получено мало преимуществ, когда применялось время термообработки брикетов более 180 минут, и брикеты высыхали и были хрупкими и непрочными.

Давление нагреваемого механического пресса обычно находится в диапазоне от 10000 до 60000 фунтов в нагреваемом прессе, с постоянными и превосходными результатами при давлении в 30000 фунтов в нагреваемом прессе. Поскольку фактическое давление на смесь биомассы в цилиндрическом формовочном прессе основано на этом силовом давлении, деленном на фактическую площадь лицевой поверхности общего числа цилиндров пресса, фактическое давление на подвергаемый термообработке бри-

кет биомассы в печи нагреваемого пресса, следующее:

Площадь круга каждого отверстия цилиндра и соответствующего прессующего стержня, применяемых для экспериментов, составляет 1,25 квадратных дюйма. Формовочная система прессующих плит, применяемая для экспериментов, включала 16 цилиндрических отверстий полостей. Таким образом, общая площадь прессования биомассы составляла 20 квадратных дюймов. Когда усилие нагреваемой прессовальной машины, номинально составляющее 30000 фунтов, делится на 20 квадратных дюймов площади лицевой поверхности, получается 1500 фунтов/кв. дюйм - это усилие, применяемое в большинстве экспериментов при прессовании и термообработке смеси биомассы в брикеты биомассы предварительной формы. Множество различных вариантов осуществления, форм, количества цилиндров и, следовательно, брикетов на формовочное устройство потребует, таким образом, регулировок общего усилия, прикладываемого к нагреваемому прессу. Кроме того, размеры и количество отверстий, цилиндров и размеры формовочных плит не ограничиваются конкретным вариантом осуществления, раскрытым выше.

Температура прессования и температурные циклы, применяемые к биомассе предварительной формы в нагреваемой печи для термообработки, могут контролироваться для изменения свойств брикетов биомассы предварительной формы путем тщательного контроля реакций типа Майяра, торрефикации и карамелизации Сахаров, которые присутствуют в биомассе или дополнительно образуются при добавлении активирующих агентов и самосвязывающихся предшественников. Эти условия процесса и добавки контролируют физические свойства и долговечность получаемых в результате брикетов биомассы предварительной формы и, более конкретно, конечные свойства углеродистых конечных монолитных продуктов из биоугля окончательной формы при обугливание на дальнейшем раскрытом этапе обугливания в печи.

Диапазоны температур для брикетов предварительной формы на этапе низкотемпературной термообработки в печи формовочного пресса обеспечивает наилучшие результаты в диапазоне от 80°C до 250°C. Диапазон температур для процесса придания предварительной формы является очень избирательным из-за чувствительного влияния, которое он оказывает на формирование самосвязывающейся биомассы брикетов. Ниже нижнего температурного предела связывающий эффект тонкоизмельченной биомассы не активируется. Более низкая температура термообработки также ограничивает испарение водного растворителя для солевых растворов и испарение органических жидких кислот или растворителей, а также предотвращает затвердевание брикета биомассы, что приводит к рыхлым и порошкообразным, или кашеобразным брикетам, которые испытывают механический отказ и ломаются при обращении или извлечении из формовочного пресса. При более высокой температуре брикеты сгорают, карамелизируются и высыхают, что приводит к чрезмерному отверждению, повышенному прилипанию к плитам формовочного пресса, карамелизации и неудовлетворительным характеристикам на последующих этапах обугливания и активации, вызванных разрушением структуры пор и основы, что значительно препятствует активации конечного продукта в виде электрода из биоугля.

Предполагается, что условия в нагреваемом формовочном прессе в низкотемпературной печи пресса варьируются для различных вариантов применения самосвязывающихся предшественников и агентов для предварительной активации. Условия прессования (давление, температура и время) должны быть отрегулированы в соответствии с применяемым агентом для предварительной активации так, чтобы агент для предварительной активации имел достаточное количество времени, нагрева и давления для выполнения своих задач, таких как самосвязывание, выдерживание, окисление, восстановление и т.д.

Органический агент(-ы) в виде антиадгезионной смазки может быть нанесен на оборудование печи формовочного пресса для предотвращения прилипания и повреждения брикетов при попытке извлечения брикетов после термообработки. Предпочтительно применять органические масла. Предпочтительное применение оливкового масла, кукурузного масла или рапсового масла, или их смесей было признано подходящим для минимизации, но не полного предотвращения прилипания брикетов и повреждения брикетов при их извлечении из плит формовочного пресса, извлеченных из печи для низкотемпературной термообработки. Однако следует отметить, что можно применять и другие масла или жиры, поскольку все они совместимы с биомассой, но рекомендуется, чтобы любое такое масло или жир, нанесенные на поверхности формовочного пресса, имели низкую температуру дымообразования и быстро сгорали после помещения брикетов биомассы предварительной формы в последующую печь для высокотемпературного обугливания. Эти масла, действующие в качестве антиадгезионной смазки, не должны оказывать отрицательного воздействия при преобразовании брикета биомассы окончательной формы в электрод из биоугля окончательной формы. Не рекомендуется применять масла или смазочные материалы, устойчивые к высоким температурам, такие как силиконовое масло, в качестве антиадгезионной смазки, поскольку они стабильны, не основаны на углероде и не вступают в реакцию с биомассой или вступают в нежелательную реакцию с биомассой, а также не испаряются в необходимые ранние моменты на этапе обугливания в печи, если вообще испаряются. Это может привести к образованию неэлектропроводящих покрытий в каналах и порах электродов, что окажет отрицательное воздействие на характеристики электродов при их конечном применении.

Высокотемпературное обугливание.

Брикеты биомассы предварительной формы обугливаются при повышенной температуре в печи в присутствии инертного газа, чтобы превратить их в электроды из биоугля окончательной формы.

Температура в печи для высокотемпературного обугливания обычно составляет 700-1100°C.

Продолжительность времени обугливания при пиковой высокой температуре обычно составляет от 30 до 120 мин. Меньшее время, как правило, недостаточно для обугливания, что приводит к уменьшению окончательного формирования углеродных структур и образованию каналов и пор. Большее время либо не дает практически никакой полезной дополнительной прочности за счет формирования углеродных структур, ни дополнительного образования каналов и пор, и, кроме того, оказывает негативное влияние на усадку пор и каналов, отрицательно влияя на электрические характеристики электрода. Следует отметить, что необходимо применять некоторые ограничения по температуре, основанные на первоначальном замачивании для предварительной активации биомассы и добавленных самосвязывающихся предшественников, например, включение солей катионов I и II группы, таких как калий, натрий, кальций или другие металлы, которые могут стать слишком активными и каталитическими при более высоких температурных диапазонах, например, выше 800°C. При наличии этих ионов в биоугле во время обугливания, возможно, произойдет полная газификация биомассы/биоугля, в результате чего лишь небольшой остаток золы останется в печи для высокотемпературного обугливания, где, как ожидается, находился продукт в виде электрода из биоугля.

Дополнительная активация может быть достигнута в печи для высокотемпературного обугливания или на отдельном последующем этапе в высокотемпературной печи путем введения активирующего газа, такого как диоксид углерода (CO₂), такого как пар, состоящий из водяного пара (H₂O), предпочтительно испаряемого отдельно, но может быть добавлен, дозированно подан, впрыснут или введен любым безопасным способом в виде жидкой воды непосредственно в высокотемпературную печь, с учетом механических и металлургических особенностей конструкции. Небольшое количество этих активирующих газов может быть введено в печь после достижения температуры обугливания (от 800 до 950°C). Это позволяет CO₂ (г) или H₂O (г), или их комбинации вступать в реакцию с углеродными структурами электрода из биоугля, вызывая обратную реакцию Будуа (для добавления CO₂) или реакцию пар-углерод (для добавления H₂O), соответственно, для удаления атомов углерода и дальнейшего расширения пор материала монолитного электрода из биоугля, тем самым увеличивая площадь внутренней поверхности, создавая дополнительные поры и создавая иерархические каналы по всей 3-мерной структуре основы толстого монолитного электрода из биоугля в виде брикета. Этот этап активации должен выполняться при температуре обугливания или выше, и должен тщательно отслеживаться и контролироваться для предотвращения чрезмерной газификации, которая может разрушить или поглотить углеродную структуру окончательной формы и уменьшить ее до углеродного порошка или полностью прореагировать со всем углеродом, содержащимся в ней, в результате чего останется только зола. Активация газом может быть проведена на нескольких этапах процесса высокотемпературного обугливания. Она может быть выполнена во время начального обугливания биомассы, непосредственно после обугливания в печи для высокотемпературного обугливания без охлаждения между двумя отдельными этапами, или в качестве отдельного этапа, после того как обугленные брикеты остынут, и необязательно будет выполнена обработка добавкой или этап промывки, например, добавление указанной жидкости, описанной в вышеупомянутом этапе предварительной обработки биомассы, например, водного гидроксида калия, например, гидроксида натрия, муравьиной кислоты, надмуравьиной кислоты, уксусной кислоты, надуксусной кислоты (и т.п.), а затем (необязательно смоченные) температуру брикетов из биоугля повторно повышают, как указано выше, для этого второго этапа активации на основе жидкости или активации CO₂/паром при повышенных температурах от 800 до 950°C в печи.

Расход и общая масса доставляемого активирующего газа обычно основывается на концентрации газа, возможно, смешанного друг с другом или смешанного с инертным газом для соображений условий потока, и общей массы биомассы/биоугля, подлежащего обработке. Наилучшие результаты обычно достигаются, когда расход газа составляет от 0,001 фут³/ч/г биомассы до 0,10 фут³/ч/г биомассы на основе чистого газа. Если активирующие газы смешиваются или необязательно также смешиваются с инертным газом, таким как аргон, гелий или газ-носитель, такой как азот, то расходы и давления должны быть отрегулированы в соответствии с фактическим активирующим газом, доставляемым на чистой основе, с поправкой на концентрацию или парциальное давление этих смешанных газов, поступающих в печь. Расход и общая масса активирующего газа, доставляемого в печь, должны быть отрегулированы в соответствии с общей массой материала брикета в печи и степенью активации, которую необходимо осуществить.

Этап обугливания биомассы в печи для высокотемпературного обугливания раскрывается следующим образом. Брикеты биомассы предварительной формы помещают на плоский лоток в печи. Лоток обычно изготавливается из металлического или керамического материала, который может выдерживать высокие температуры в печи во время обугливания, а также коррозионную среду, образующуюся в печи во время обугливания из-за соединений отходящих газов и газов обработки, добавляемых в печь. В иллюстративных вариантах осуществления, раскрытых в настоящем документе, для изготовления лотков печи применяли сплавы Инконель. Стенки камеры печи также были изготовлены из Инконеля.

Брикеты биомассы предварительной формы, подлежащие обугливаю, помещаются непосредственно на лоток или предпочтительно помещаются на пористую подложку, такую как сетка из Инконеля, под биомассой и поверх биомассы, прежде чем на стопку помещается груз из Инконеля или керамический груз. Такое расположение служит двум целям. Сетка позволяет обугливаемому брикету биомассы "выпускать" отходящие газы пиролиза, происходящего во время обугливания, тем самым предотвращая или сводя к минимуму образование углеродистой пленки или "корки" на внешних поверхностях брикетов биомассы, обращенных к нижней поверхности лотка и верхней поверхности утяжелительной плиты, в то время как биомасса подвергается пиролизу и превращается в монолитный биоуголь окончательной формы. Кроме того, верхний груз заставляет слои обугливаемого брикета и сетки оставаться плоскими или окончательной формы, сводя к минимуму или устраняя любое нежелательное скручивание, оседание или коробление биоугля по мере того, как брикет биомассы сжимается во всех размерах и уменьшается в весе и размере, и по мере того, как он затвердевает с получением монолитного электрода из биоугля окончательной формы. Следует отметить, что описанные в настоящем документе "плоский" нижний лоток и "плоский" верхний груз могут иметь другие формы и изогнутые поверхности в других вариантах осуществления для соответствия непланарным формам, придаваемым биомассе на предварительном этапе прессования в нагреваемой печи, или для создания или придания форм электрода непосредственно в печи для высокотемпературного обугливания. Эти непланарные варианты осуществления раскрыты в патентах '324 и '563 и включены в настоящий документ посредством ссылки.

Целевая температура печи обычно составляет от 700 до 1100°C, с наилучшими результатами от 730 до 850°C, путем добавления тепла от внешнего источника тепла, такого как электрические нагревательные элементы, газовые горелки, горелки на жидком топливе и т.п. [См., например, патенты '324 и '563]. Эти источники тепла могут находиться в непосредственном контакте или воздействовать на внешние стенки печи или могут обеспечивать нагрев за счет переноса отработавших газов нагревателя или продуктов сгорания через воздухопровод. Поскольку инертный газ, такой как аргон, гелий или азот, может быть применен для продувки внутренних частей печи, источник тепла для обугливания может быть применен непосредственно в камере печи путем нагрева продувочного газа перед его поступлением в камеру печи. Очевидно, что в таких вариантах осуществления конфигурации нагрева на внешнюю поверхность печи должна быть нанесена изоляция. Наконец, может быть осуществлена комбинация внутреннего и внешнего нагрева печи.

Пиковые температуры печи для обугливания достигаются со скоростью изменения от температуры окружающей среды до конечной пиковой температуры обугливания путем повышений температуры, например, 8-10°C/мин к целевой температуре. Измерение времени обугливания, как раскрыто, начинается после того, как внутренняя температура печи достигает целевой температуры. Время обугливания обычно имеет продолжительность от 30 до 120 мин, когда температура в печи достигает и превышает целевую температуру обугливания.

Внутренняя камера печи для обугливания продувается инертным газом, таким как аргон, таким как гелий, или нейтральным неактивным или минимально реактивным газом, таким как азот. Очень важно отметить, что кислород и "воздух" должны быть удалены из внутренней камеры печи до того, как температура внутри печи превысит 100°C, чтобы избежать окисления или полного разрушения биомассы при повышенных температурах выше 250°C. Такое удаление воздуха обычно осуществляется путем регулировки расхода продувочного газа в печи, чтобы обеспечить достаточный общий объем продувочного газа через печь, равный или превышающий по меньшей мере 5 объемов внутреннего пространства печи, в течение первых 5 минут нагрева печи. После достижения высоких расходов продувки и требуемых объемов расход продувочного газа может быть снижен до желаемого минимума, составляющего от нуля до 20 объемов печи в час. После завершения обугливания биомассы в печи в соответствии с указаниями по времени и температуре, раскрытыми выше и продемонстрированными в разделе "Примеры и контрпримеры" ниже, печь для обугливания можно охладить.

Охлаждение печи для обугливания обычно осуществляется с помощью внешнего потока воздуха, который обтекает внешнюю сторону камеры печи (не внутри), и необязательно в печь подается непрерывный или более высокий расход холодного потока продувочного газа для внутреннего охлаждения, тем самым охлаждая печь и брикеты биоугля и останавливая процесс обугливания. Этот этап принудительного внешнего и внутреннего охлаждения может быть опущен, и печь можно охладить за счет обычной окружающей атмосферной конвекции, теплового излучения и теплопроводности; однако следует четко понимать, что такое охлаждение в окружающей среде замедляет процесс охлаждения и фактически добавляет время обугливания к этому этапу обугливания в печи, поддерживая обугленные электроды из биоугля окончательной формы при повышенных температурах сверх запланированного и предполагаемого профиля времени-температуры обугливания. Это может привести к непредсказуемым результатам в свойствах электрода из биоугля из-за неконтролируемого характера профиля охлаждения по времени-температуре и случайного увеличения времени обугливания, которое происходит, если не применяется раскрытое принудительное охлаждение. Раскрытое принудительное охлаждение позволяет остановить процесс обугливания гораздо раньше, чем только желаемое обугливание будет завершено, и позволяет лучше контролировать полученные в результате свойства брикетов в виде электродов из биоугля, выхо-

дящих из печи после охлаждения, достаточного для прекращения дальнейшего химического превращения. Кроме того, печь не должна быть открыта для доступа атмосферы, окружающего воздуха или кислорода, пока брикеты биоугля горячие, поскольку может произойти самовоспламенение биоугля и нежелательное окисление углеродного материала электрода из биоугля. Охлаждающий воздух для внешнего охлаждения печи может поступать от обычного компрессора, воздушного насоса или вентилятора, предпочтительно при комнатной температуре (например, около 25°C). Необязательно для внешнего охлаждения печи от температуры обугливания до около 150°C может применяться пар, близкий к насыщенному (немного выше 100°C), после чего охлаждение окружающим воздухом или потоком воздуха, как описано выше, может завершить охлаждение печи. Это время и конечная температура зависят от массы печи для обугливания, внутренней конфигурации печи и загрузки биоугля в печь, и обычно занимает приблизительно 90 минут, после чего печи можно дать полностью остыть до комнатной температуры простым воздействием окружающего воздуха, а затем охлажденную печь можно открыть для удаления монолитных электродов из активированного биоугля окончательной формы.

Результаты экспериментов

Эксперимент №1.

Брикеты предварительной формы были изготовлены из 50% средних частиц и 50% частиц размером 80 мкм в соотношении по сухой массе запатентованной смеси биомассы в соотношении 0,65 г на брикет. Был приготовлен раствор для предварительной активации, содержащий 10% КОН (мас./мас.) в дистиллированной воде. Массовое отношение раствора КОН к сухой биомассе составляло 0,60 г раствора КОН (водн.) на каждый 1,0 грамм биомассы, при этом в общей сложности 12,0 г биомассы было обработано для подготовки в печи низкотемпературного формовочного пресса. Раствор добавляли по каплям к высушенной биомассе, тщательно перемешивали и оставляли на 15-30 мин. Для предварительного формования биомассы в брикеты применяли систему металлических формовочных плит, состоящую из трех плит из нержавеющей стали, каждая толщиной 5/16 дюйма, причем центральная плита была формовочной плитой с цилиндрическими отверстиями. Чтобы подготовить формовочную плиту, на среднюю и нижнюю плиты формы распыляли органическую антиадгезионную смазку (оливковое масло). Нижняя и средняя формовочные плиты были закреплены пятью шестигранными гайками диаметром 3/8 дюйма, 16 ниток на дюйм, длиной $\frac{3}{4}$ дюйма, создавая лоток формы. Смоченную средством для предварительной активации и/или смоченную предшественником смесь биомассы затем равномерно и однородно распределяли в цилиндрические отверстия средней формовочной плиты, учитывая биомассу, средство для предварительной активации и дистиллированную воду. Металлические цилиндрические стержни смачивали оливковым маслом со всех сторон. Затем смоченные маслом металлические цилиндрические стержни вставляли в каждое цилиндрическое щелевое отверстие формы, заполненное смесью биомассы, для равномерного сжатия биомассы. Эти металлические цилиндрические стержни были разработаны и изготовлены таким образом, чтобы входить в цилиндрические отверстия формовочной прессующей плиты с минимальным боковым зазором и высотой меньше, чем глубина цилиндрических отверстий формовочной прессующей плиты, оставляя спроектированное пространство под металлическими стержнями, когда они находятся в цилиндрических отверстиях формовочной прессующей плиты. Это пространство является тем пространством, которое формирует предварительную брикет биомассы предварительной формы при полном прессовании, как описано ниже. После заполнения цилиндрических отверстий формовочной прессующей плиты смесями биомассы и вставки цилиндрических металлических прессующих стержней, смоченных маслом, в те же отверстия прессующей плиты, на весь узел устанавливалась верхняя плита для равномерного давления на цилиндрические стержни, сжатия и придания биомассе предварительной формы. Отверстия в верхней плите позволяют шестигранным головкам болтов, удерживающих вместе два узла нижних плит, не мешать формовочному прессовальному узлу. Было изготовлено несколько наборов цилиндрических стержней, все они имеют плотные зазоры боковых стенок относительно цилиндрических отверстий в средней части секции формовочной плиты, и эти цилиндрические стержни имеют определенную высоту для получения разных значений толщины брикетов биомассы предварительной формы в зависимости от зазора под цилиндром при помещении в цилиндрическое отверстие формовочного пресса. Высота цилиндрических стержней обычно составляет 60-90% от высоты/зазора цилиндрических отверстий, тем самым также задавая раскрытую степень сжатия биомассы от состояния рыхлой смеси до сжатого состояния. Все сложенные стопкой формовочные плиты, включая основание, слой маски формы (цилиндрические отверстия) и верхний слой прессующей плиты, прессовали в нагреваемом гидравлическом прессе (Carver, Inc.) при температуре 120°C в течение 1 ч, чтобы сформировать брикеты биомассы предварительной формы со средней толщиной 0,07 дюйма и средней массой 0,800 грамма на брикет.

После термообработки брикетов биомассы предварительной формы в системе формовочных плит, брикеты затем помещали на лоток из Инконеля для помещения в печь для высокотемпературного обугливания при температуре от 750 до 850°C под действием инертного газа (N₂) в течение 60 минут изменения температуры в печи и дополнительных 60 минут обугливания при пиковой целевой температуре выдержки, чтобы превратить их в конечные монолитные электроды из биоугля окончательной формы для ультраконденсаторов, аккумуляторных батарей, топливных элементов и других применениях абсорбен-

тов. Когда брикеты помещали в печь для обугливания, их удерживали между керамическими плитами, чтобы избежать деформации, оседания или коробления, которые могут быть вызваны неравномерным нагревом печи или неравномерным профилем влажности из-за неудовлетворительного смешивания смеси биомассы с активатором и жидкостями-предшественниками на предыдущих этапах, в результате чего из плоского спрессованного материала биомассы получали плоские цилиндрические продукты из биоугля, похожие по форме на монету. Кроме того, слой сетки из Инконеля был вставлен между брикетами биомассы предварительной формы и керамическими плитами сверху и снизу брикетов перед введением в печь для обугливания, чтобы обеспечить отведение газов из побочных продуктов пиролиза при обугливания биомассы во время и после этого основного этапа обугливания. Это сделано для того, чтобы пары смол биомассы и других органических веществ не скапливались на поверхности раздела биомасса/биоуголь с лотком или верхним грузом, и чтобы эти отходящие газы не сгорали и не затвердевали на поверхности электрода, делая ее закрытой. Обугливающиеся брикеты биомассы должны "дышать" во время обугливания. Этот сетчатый слой в узле процесса обугливания также облегчает доступ газа к электродам в виде брикетов обугленной биомассы для любой дополнительной последующей активации путем применения добавочного атмосферного газа (например, раскрытого CO₂ или пара) для дополнительной активации во время или после основного этапа обугливания. (Этот этап последующей активации газом в данном эксперименте не проводился, но приведен здесь в поддержку того, где он может применяться в способе и как он может быть применен, и показан в последующих примерах).

После завершения обугливания в печи начиналось охлаждение с помощью сжатого принудительно воздушного потока вокруг внешней поверхности печи, вдуваемого между внешними изолированными нагревателями печи и внешней частью металлической стенки печи. После полного охлаждения и извлечения из печи для обугливания электроды обрабатывали ультразвуком в дистиллированной воде и растворе электролита для удаления любых свободных частиц и примесей перед электрохимическим испытанием емкости. Для измерения емкости электродных пар применяли тестер аккумуляторных батарей (Vencop модели UBA5). Ячейка ультраконденсатора была собрана с применением двух электродов и разделителя (Celgard 3401), помещенных между титановыми коллекторами заряда из титановой фольги толщиной 0,02 дюйма, и с применением 6,0 М КОН(водн.) в качестве электролита. Измеренная удельная емкость была измерена при 150 фарад/грамм для рабочего окна 1,0 вольт.

Эксперимент № 2: пивная дробина пивзавода, применяемая в качестве источника биомассы.

В эксперименте №2 применяли биомассу из пивной дробины пивзавода вместо тонкоизмельченной биомассы в том же массовом соотношении со среднеизмельченной биомассой, примененной в эксперименте №1 (выше), чтобы изучить возможность и ее характеристики в качестве успешного ингредиента для электродов окончательной формы. Пивоваренный ячмень (применяли 2-рядный, но применение не ограничивается конкретно 2-рядным пивоваренным ячменем) был получен из местного магазина продуктов для домашнего пивоварения для применения в данном эксперименте. Экспериментальная группа изобретателей провела фактический выбор, взвешивание и измельчение сухого зерна, а также выполнила этапы пивоварения, чтобы получить источник биомассы из пивной дробины. 2-рядный осоложенный ячмень измельчали с помощью ручного измельчителя, обычно применяемого в домашней пивоварне, что подтверждает вышеприведенные утверждения о том, что для измельчения биомассы можно применять любой способ, если с его помощью можно достичь необходимого размера частиц и пушистости. Измельченный зерновой материал промывали в чистой кипящей фильтрованной и деминерализованной водопроводной воде три раза для извлечения сахара из ячменя, повторяя процесс пивоварения. Полученный в результате 2-рядный ячмень был помечен как "пивная дробина (2-рядная)". Затем пивную дробину высушивали в вакуумной печи при температуре не выше 60°C для предотвращения карамелизации или выделения остаточного сахара. Затем высушенную пивную дробину измельчали с помощью лабораторного измельчителя Retch модели ZM-200 при 18000 об/мин с применением 24-зубчатого ротора и сита с ячейкой 80 мкм для достижения такого же размера частиц биомассы, как и биомасса "смеси мелкого измельчения №5". Остальные процедуры по изготовлению брикета и электрода из пивной дробины аналогичны тем, что описаны в эксперименте 1, за исключением того, что мелкоизмельченная биомасса была заменена мелкоизмельченной пивной дробинкой из двухрядного ячменя.

Единственная пара получившихся электродов из биоугля была собрана как в эксперименте №1 выше, и в результате была измерена удельная емкость, составляющая 120 фарад/грамм при рабочем окне 1,0 вольт.

Эксперимент № 3: применение различных смесей источников биомассы.

Как и в эксперименте № 2, другие материалы биомассы, такие как тизанолена, тростник обыкновенный и бамбук, были исследованы по тем же причинам разнообразия источников или видов растений. Каждый из вышеперечисленных материалов биомассы высушивали в вакуумной печи при температуре 60°C для удаления воды, а затем измельчали до определенного размера частиц, в зависимости от его назначения - самосвязывания (мелкоизмельченный) или образования основы и объема (среднеизмельченный).

Было показано, что бамбук ведет себя совершенно по-разному в зависимости от того, какая часть (стебель, листья и стебель или листья) была применена. Стебель бамбука после измельчения демонстри-

рвал высокую целостность волокон и хорошо служил в качестве усиливающей основы для электрода, в то время как высокое содержание кремнезема в листьях бамбука не позволило исследовать его в качестве потенциального кандидата в применяемом варианте осуществления. Для обработки других видов растений применяли тот же процесс смешивания и обугливания, что и в экспериментах № 1 и № 2 выше.

Ячейка ультраконденсатора была собрана с применением двух электродов из стебля бамбука с разделителем (CelGard 3401), помещенных между титановой фольгой толщиной 0,02 дюйма, и с 6,0 М КОН(водн.) в качестве электролита. Измеренная удельная емкость была измерена при 82 фарад/грамм для рабочего окна 1,0 вольта.

Ячейка ультраконденсатора была собрана с применением двух электродов из стебля тизанолена с разделителем (CelGard 3401), помещенных между титановой фольгой толщиной 0,02 дюйма, и с 6,0 М КОН(водн.) в качестве электролита. Измеренная удельная емкость была измерена при 67 фарад/грамм для рабочего окна 1,0 вольта.

Электроды, изготовленные из листа бамбука и стебля с листьями бамбука, оказались непригодными из-за их хрупкости и отсутствия самосвязывания после обугливания в печи.

Эксперимент № 4: результаты активации после обугливания с CO_2 и без CO_2 .

В эксперименте № 4, аналогично эксперименту № 1, поток газообразного азота в печь во время высокотемпературного обугливания был заменен потоком диоксида углерода (0,3 фут³/ч). Эта замена продувочного газа была произведена только на этапе высокотемпературного обугливания, чтобы оценить эффект активации газом после завершения основного 60-минутного этапа высокотемпературного обугливания. Считалось, что это благоприятно для дополнительной активации углеродистых электродов окончательной формы. Было известно, что введение CO_2 в присутствии углеродистого материала будет предусматривать реакцию с углеродистым материалом по обратной реакции Будуа с образованием СО (монооксида углерода), тем самым "вытравливая" углеродистую структуру поверхности и внутренней части монолитного электрода из биоугля и создавая больше пор и каналов. После высокотемпературного обугливания CO_2 полученные в результате брикеты демонстрировали преимущественную, более высокую емкость. Было замечено, что поверхность монолитных электродов, активированных CO_2 , была более шероховатой по сравнению с электродами без активации посредством CO_2 . Это результат инвазивного эффекта травления CO_2 , поскольку газ различает реактивные и неактивные участки на основе морфологии биоугля для преобразования СО.

Ячейка ультраконденсатора была собрана с применением двух электродов, изготовленных из 50% биомассы среднего измельчения и 50% биомассы мелкого измельчения размером 80 мкм, но смоченных муравьиной кислотой при подготовке брикетов биомассы предварительной формы для низкотемпературной термообработки. Эти брикеты, обработанные муравьиной кислотой, были обуглены в высокотемпературной печи с замещающим активирующим продувочным газом CO_2 и собраны с разделителем (CelGard 3401), титановой фольгой толщиной 0,02 дюйма и с 6,0 М КОН(водн.) в качестве электролита. Измеренная удельная емкость была измерена при 208 фарад/грамм для рабочего окна 1,0 вольта.

Вторая партия, обугленная в печи при прочих равных условиях, но без добавления CO_2 после обугливания, позволила аналогичным образом собрать ячейки ультраконденсатора с применением двух электродов, изготовленных из 50% биомассы среднего измельчения и 50% биомассы мелкого измельчения размером 80 мкм, смоченных муравьиной кислотой, обугленных, как указано выше, и собранных с разделителем (CelGard 3401), титаном толщиной 0,02 дюйма и 6,0 М КОН(водн.) в качестве электролита. Измеренная удельная емкость была измерена при 92 фарад/грамм для рабочего окна 1,0 вольта.

Эксперимент № 5: применение изготовленных электродов из биоугля в топливном элементе.

В эксперименте № 5 применяли пару отдельных монолитных электродов из биоугля для изготовления базового холодного топливного элемента. Чтобы продемонстрировать, что вариант осуществления этих конечных продуктов в виде электродов, полученных раскрытым способом, может генерировать электричество постоянного тока (DC), был собран простой биологический топливный элемент. Обычная садовая земля (верхний слой почвы) была помещена в прозрачный стеклянный контейнер емкостью 1 пинта. Электроды из биоугля, изготовленные тем же раскрытым способом, что и в эксперименте № 1 выше, были прикреплены к отдельным проволочным выводам и вставлены в садовую землю так, чтобы проволочные выводы выходили наружу и не соприкасались с почвой. Между электродами заливали обычный разделительный гель (агар или аналогичный) для разделения почвы на две "камеры". Разделительный гель был изолирующим для электрического тока, но микропористым, чтобы обеспечить диффузию газа и ионов. По прошествии нескольких часов, чтобы позволить активацию микроорганизмов для генерирования метана, водорода и кислорода, на двух проволочных выводах, выходящих из двух погруженных рассматриваемых электродов, наблюдался потенциал 0,5 вольта. Несмотря на простоту формы, эксперимент № 5 полностью подтверждает утверждение, что электроды, полученные раскрытым способом, функционируют в топливном элементе. Следует обратить внимание, что в раскрытом способе полноценного изготовления монолитных электродов из биоугля применяется высокотемпературная печь, и полученные в результате электроды могут выдерживать такие высокие температуры при эксплуатации в качестве электродов для типичных высокотемпературных топливных элементов с ПОМ и других вариантов осуществления топливных элементов, помимо простого эксперимента № 5, описанного в настоящем

документе.

Эксперимент № 6: применение электродов из биоугля в газогенераторе на основе электролиза воды для получения газообразного водорода и/или получения газообразного кислорода.

Эксперимент № 6 демонстрирует, что раскрытые монокристаллические электроды из биоугля окончательной формы могут быть применены в газогенераторе на основе электролиза воды. В этом конкретном эксперименте электролизная среда представляла собой дистиллированную воду, в которую в качестве растворителя был включен соответствующий гидроксид калия в концентрации приблизительно 6 молярных единиц (приблизительно 30% по массе КОН в дистиллированной воде). Таким образом, добавление электролита обычно осуществляется по способу, известному как "щелочной электролиз". Раскрытые монокристаллические высокопористые электроды из биоугля, изготовленные в соответствии со способами, раскрытыми в настоящем документе, и, более конкретно, в соответствии с формулой, примененной в эксперименте № 1 выше, были закреплены вдоль края на проводящих зажимах и проводах, а затем погружены в 6-молярный водный электролит КОН. Следили за тем, чтобы только монокристаллический корпус электрода был погружен в раствор электролита и касался его, а прикрепленные электропроводящие провода, зажимы или крепления не касались жидкости раствора электролита. Положительную клемму источника питания подключали к одному проволочному выводу от одного монокристаллического электрода, а отрицательную клемму источника питания подключали к другому проволочному выводу другого монокристаллического электрода. Полярность выводов источника питания была произвольно присвоена любому из монокристаллических электродов из биоугля, поскольку оба электрода имели одинаковый состав и способ изготовления. Как только электроды были погружены в электролит и все соединения проводов и креплений были завершены, источник питания включали, обеспечивая электрическое напряжение на электродной паре. Напряжение более 1,23 вольта, более того, более 1,7 вольта, в частности, 5 вольт, подавали на электроды через проволочные выводы, подключенные к источнику питания постоянного тока, настроенному на потенциал 5 вольт. После короткого времени, составляющего приблизительно 15 с, в течение которого водный 6-молярный электролит КОН впивался в высокопористые монокристаллические электроды из биоугля, оба электрода начали производить большое количество пузырьков газа на смоченной погруженной поверхности монокристаллических электродов. После начала выделения газа наблюдался электрический ток силой 0,75 ампера на общей площади поперечного сечения каждой смоченной части электрода, составляющей 0,625 кв. дюйма, или 1,2 ампера на кв. дюйм. Образцы газа подтвердили, что на электроде отрицательной полярности образуется газообразный водород, а на положительном полюсе - газообразный кислород.

Примеры контрэкспериментов: ниже приведены два примера контрэкспериментов, в которых конкретные детали раскрытых способов намеренно не соблюдались, и конечные результаты были либо неудовлетворительным, либо произошел полный отказ электрода согласно варианту осуществления.

Контрэксперимент № 1: несмешанный двухрядный ячмень, приводящий к получению непрочных и хрупких электродов.

Эксперимент № 1 был повторен в качестве контрэксперимента с применением только 2-рядного ячменя в качестве мелкоизмельченного продукта, полученного с помощью сита с размером ячейки 80 мкм в Retsch ZM-200 при 18000 об/мин, 24-зубчатого ротора и сита с размером ячейки 80 мкм. 2-рядный ячмень не проявил себя так же хорошо в прессе или после обугливания. Поверхность брикетов была очень шероховатой, поэтому они не подходят для применения в качестве электродов, вызывая прокалывание разделителя и неравномерный контакт с металлическими фольгами коллекторов заряда, механическую слабость и чрезмерное выделение побочных продуктов обугливания во время ультразвуковой обработки.

Контрэксперимент № 2: поток активации чрезмерным количеством газообразного CO₂, крошение брикетов, потеря эффекта самосвязывания тонкоизмельченной биомассы.

В эксперименте, аналогичном эксперименту № 4, применяли более высокий расход газа CO₂ (0,5 фут³/ч). После обугливания было замечено, что исходные углеродные брикеты окончательной формы, которые ожидалось обнаружить в печи, на самом деле уменьшились до углеродной пыли и мелких агломератов углеродного порошка. Вполне вероятно, что это произошло из-за чрезмерной газификации, приведшей к структурному разрушению углеродистого материала. Поэтому соотношение CO₂ к массе углеродистых материалов должно быть тщательно подобрано для предотвращения чрезмерной газификации, которая приводит к тому, что большая часть или весь углеродистый материал превращается в СО (монооксид углерода), в конечном итоге превращая брикет окончательной формы в непригодный порошок.

Хотя системы и способы настоящего изобретения были описаны со ссылкой на различные иллюстративные варианты осуществления и реализации, специалистам в данной области техники должно быть понятно, что настоящее изобретение не ограничено такими иллюстративными вариантами осуществления/реализации. Напротив, раскрытые системы/способы могут быть изменены, модифицированы, уточнены и/или усовершенствованы без отступления от сути или объема настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения электрода для ультраконденсатора, псевдоконденсатора, аккумуляторной батареи или топливного элемента, включающий:

- (i) смешивание биомассы различных размеров измельчения с образованием смеси биомассы;
- (ii) объединение смеси биомассы с агентом для предварительной активации, включающим самосвязывающиеся соединения-предшественники, которые обеспечивают смягчение или разрушение химических связей и поверхностей, относящихся к смеси биомассы,
- (iii) отливки или формования смеси биомассы в присутствии самосвязывающихся соединений-предшественников для формирования брикета или пеллеты биомассы предварительно определенной формы, и

(iv) обугливание брикетов или пеллет биомассы в печи для формирования электрода из биоугля, который меняет форму или связывается с самим собой в процессе обугливания под воздействием самосвязывающихся соединений-предшественников для формирования геометрии в виде сетки;

где самосвязывающиеся соединения-предшественники выбраны из группы, состоящей из кислоты и основной соли.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что брикет или пеллета биомассы содержат один или более механически преобразованных, предварительно обработанных материалов биомассы, пропитанных указанными агентами для предварительной активации, включающими самосвязывающиеся соединения-предшественники.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что один или более механически преобразованных, предварительно обработанных материалов биомассы механически преобразуют до диапазона размеров от 20 микрон до 2 миллиметров в самом длинном измерении посредством размалывания, размалывания на молотковой мельнице, размалывания на струйной мельнице, измельчения, резки или альтернативной операции размалывания/измельчения.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная кислота представляет собой протонную кислоту, выбранную из группы, состоящей из муравьиной кислоты, надмуравьиной кислоты, уксусной кислоты, надуксусной кислоты, борной кислоты, или азотной кислоты или их смесей, или перекиси водорода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что основную соль выбирают из группы, состоящей из гидроксида калия, гидроксида натрия и других солей металлов или их смесей.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что самосвязывающиеся соединения-предшественники включают растворитель, и причем растворитель представляет собой воду или органический растворитель, выбранный из группы, состоящей из метанола, этанола, толуола, диметилформамида, или гексана или их смесей.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что загрузка агента для предварительной активации составляет от 5 до 91 мас.% по отношению к смеси биомассы.

8. Способ по п.2, отличающийся тем, что брикеты или пеллеты биомассы отливают или формуют в прессовальной системе при повышенной температуре и давлении в соответствии со следующими условиями:

- а) температура в диапазоне от 80 до 250°C; и
- б) давление в диапазоне от 1000 фунтов на квадратный дюйм до 60000 фунтов на квадратный дюйм.

9. Способ по п.8, дополнительно включающий соединение антиадгезионной смазки, которое применяют для покрытия системы прессующих плит, чтобы избежать прилипания термообработанных брикетов биомассы к формовочному устройству прессующих плит.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что соединение антиадгезионной смазки представляет собой органическое соединение, совместимое со смесью биомассы.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что соединение антиадгезионной смазки выбирают из группы, состоящей из оливкового масла, рапсового масла, кукурузного масла, общего растительного масла, орехового масла, масла из семян или любого растительного жира или любого животного жира, и причем соединение антиадгезионной смазки наносят путем смачивания и распределения или путем распыления.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что время термообработки в нагреваемом прессе находится в диапазоне от 1 до 180 мин.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что обугливание происходит в продуваемой высокотемпературной печи для преобразования брикета или пеллеты биомассы в электрод из биоугля.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что температура обугливания находится в диапазоне от 700 до 1100°C и достигается со скоростью изменения от 5 до 20°C/мин.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что плоские или заранее определенные изогнутые или фигурные держатели из керамики или металла применяют для удержания и прессования брикета или пеллеты биомассы во время обугливания.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что сетка вставлена между поверхностью раздела держателей и брикетом или пеллетой биомассы на одной или обеих поверхностях брикета или пеллеты биомассы

для обеспечения отведения газов во время нахождения в печи для предотвращения накопления смол, сахаров, полисахаридов, олигомеров или других органических остатков в обуглившихся порах электрода из биоугля или на поверхности электрода из биоугля.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что слои сетки позволяют вводимому добавляемому активирующему газу проникать во всю поверхность обугливающегося брикета или электрода из биоугля, причем этот активирующий газ таким образом дополнительно входит в поры и каналы электрода из биоугля и дополнительно активирует электрод из биоугля, находящийся в печи.

18. Способ по п.16, отличающийся тем, что сетка изготовлена из материала, устойчивого к высоким температурам, выбранного из группы, состоящей из сетки из Инконеля, гофрированной или перфорированной пластины или пленки из Инконеля, сетки из нержавеющей стали, гофрированной или перфорированной пластины или пленки из нержавеющей стали, сетки из титана, гофрированной или перфорированной пластины или пленки из титана, других устойчивых к высоким температурам благородных или полублагородных металлов или их сплавов, или керамических материалов или тканых или нетканых керамических полотен с открытыми волокнами или пористых набивок.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что инертный продувочный газ вводят с расходом от 0,01 до 0,2 фут³/ч/г биомассы, находящейся в печи при повышенных температурах обугливания.

20. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что активирующий газ вводят в печь во время или после обугливания или в отдельную печь для дополнительной активации электрода из биоугля.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что активирующий газ представляет собой перегретый пар или диоксид углерода и вводится в печь для обугливания с пространственным расходом в диапазоне от 0,001 до 0,1 фут³/ч/г смеси биомассы.

22. Способ по п.1, дополнительно включающий ультразвуковую обработку обугленных брикета или пеллеты в жидком растворителе для удаления свободных частиц.

23. Способ по п.22, отличающийся тем, что жидкий растворитель представляет собой дистиллированную воду, деионизированную воду или водный раствор электролита, или любое растворимое или смываемое моющее средство, чистящее средство, органический растворитель или очиститель.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что концентрация электролита достаточна для того, чтобы электрод из биоугля мог удерживать электрический заряд на основе пористости и площади внутренней поверхности электрода из активированного биоугля, вплоть до насыщения электролита.

25. Способ по п.22, отличающийся тем, что электрод из биоугля, подвергнутый ультразвуковой обработке, промывают деионизированной водой или дистиллированной водой, или раствором электролита, или летучим органическим растворителем, и высушивают для применений в водных или неводных электрических применениях или применениях в качестве абсорбента.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что электрическое применение включает электроды суперконденсаторы, псевдоконденсаторы, аккумуляторные батареи и топливные элементы.

27. Способ по п.25, отличающийся тем, что каждый электрод из биоугля, подвергнутый ультразвуковой обработке, сопряжен с по меньшей мере одним неводным ионным солевым соединением в по меньшей мере одном органическом растворителе или ионной жидкости.

28. Способ по п.22, отличающийся тем, что влажный электрод из биоугля, подвергнутый ультразвуковой обработке, промывают и высушивают для применения в неводных электрических применениях, таких как электроды суперконденсаторы, псевдоконденсаторы, аккумуляторные батареи или топливные элементы, каждый из которых сопряжен с неводными ионными жидкостями.

29. Способ по п.22, отличающийся тем, что влажный электрод из биоугля, подвергнутый ультразвуковой обработке, промывают и высушивают для применения в нежидкостных электрических применениях, включающих электроды суперконденсаторы, псевдоконденсаторы и аккумуляторные батареи.

30. Способ по п.29, отличающийся тем, что импрегнированный электролит или электролит-предшественник представляет собой полимер или проводящий полимер, имеющий ионно заряженные радикалы, присоединенные к нему.

31. Способ по п.30, отличающийся тем, что полимер действует как растворитель или сополимер для дополнительно добавленных в него ионных жидкостей, вызывая химическое и физическое изменение фазы смеси полимера и ионной жидкости, переводя электролит в подобное твердому самособранное состояние и структурную организацию для улучшения электропроводности и хранения электрического заряда.

32. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что смесь биомассы включает смесь размеров измельчения биомассы, которые включают крупные измельчения, средние измельчения и мелкие измельчения.

33. Способ по п.32, отличающийся тем, что размеры измельчения смеси биомассы, измеренные в самом длинном измерении, выбирают из группы, состоящей из размеров измельчения от 1 до 2 мм, от 1 мм до 500 мкм, от 500 мкм до 200 мкм, от 200 мкм до 120 мкм, от 120 мкм до 80 мкм, от 80 мкм до 25 мкм и от 25 мкм до 20 мкм.

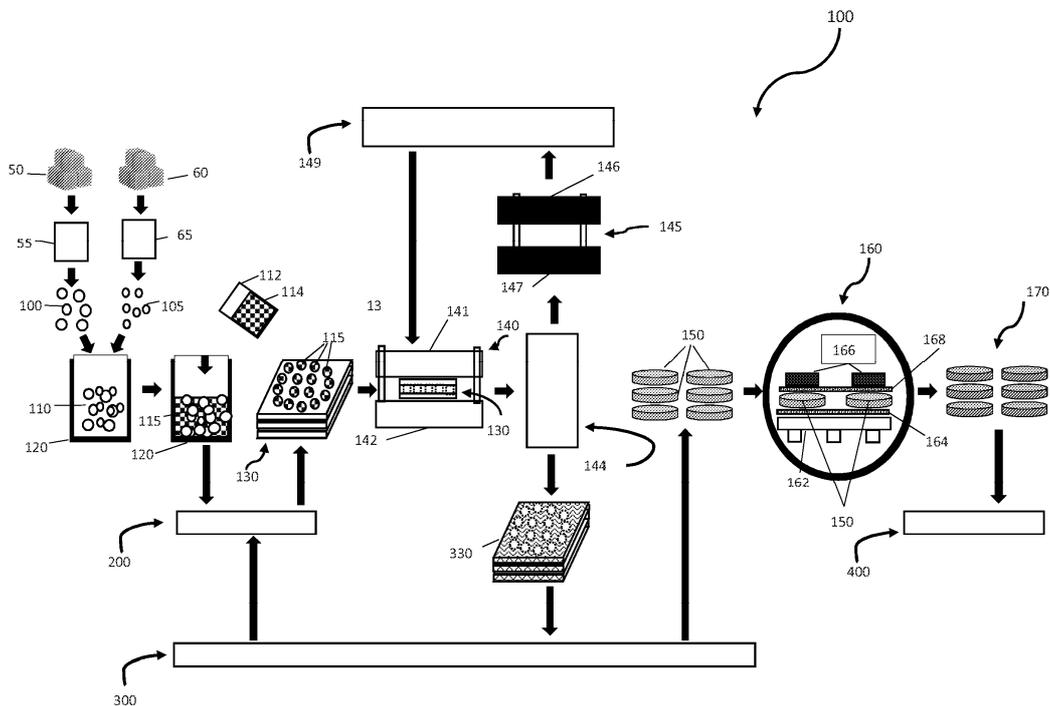
34. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что электрод из биоугля применяют в сборке, образующей ультраконденсатор, псевдоконденсатор, аккумуляторную батарею, топливный элемент или другие применения в качестве адсорбента.

35. Способ по п.34, дополнительно включающий необязательные операции по последующей обработке для изменения сетчатой геометрии электрода из биоугля.

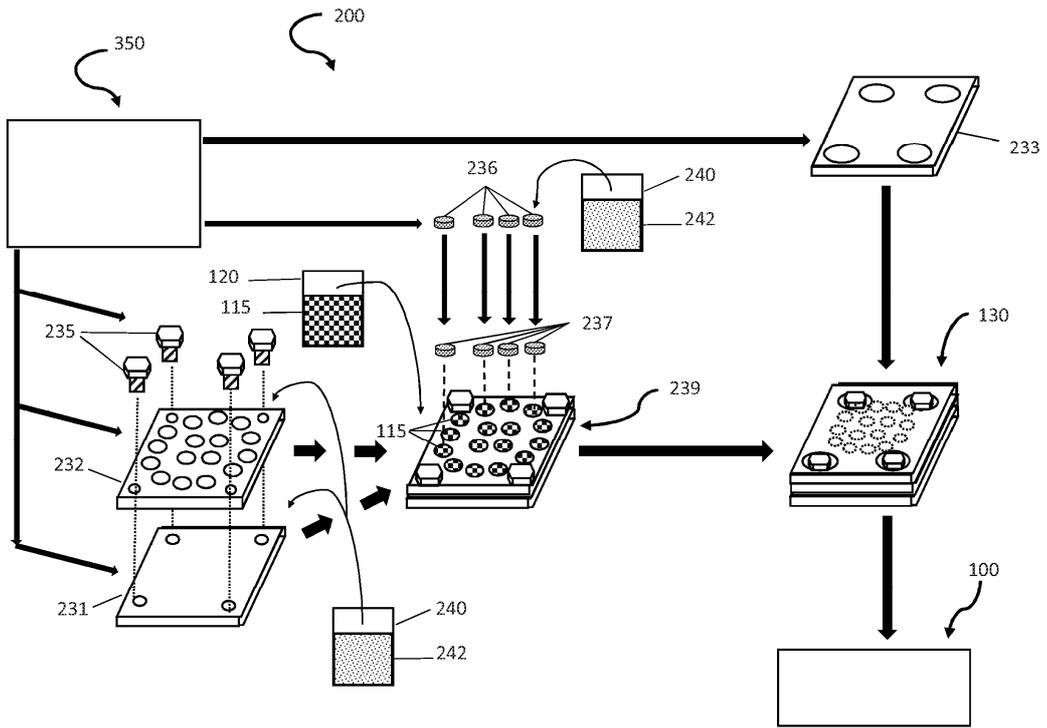
36. Способ по п.1, дополнительно включающий объединение электрода из биоугля с одним или более коллекторами заряда, разделителем и одним или более электролитами.

37. Способ по п.36, отличающийся тем, что сборка ультраконденсатора, псевдоконденсатора, аккумуляторной батареи или топливного элемента включает закрепление электрода из биоугля относительно металлической фольги или пластины коллектора заряда с помощью высокоэлектропроводящего углеродного клея.

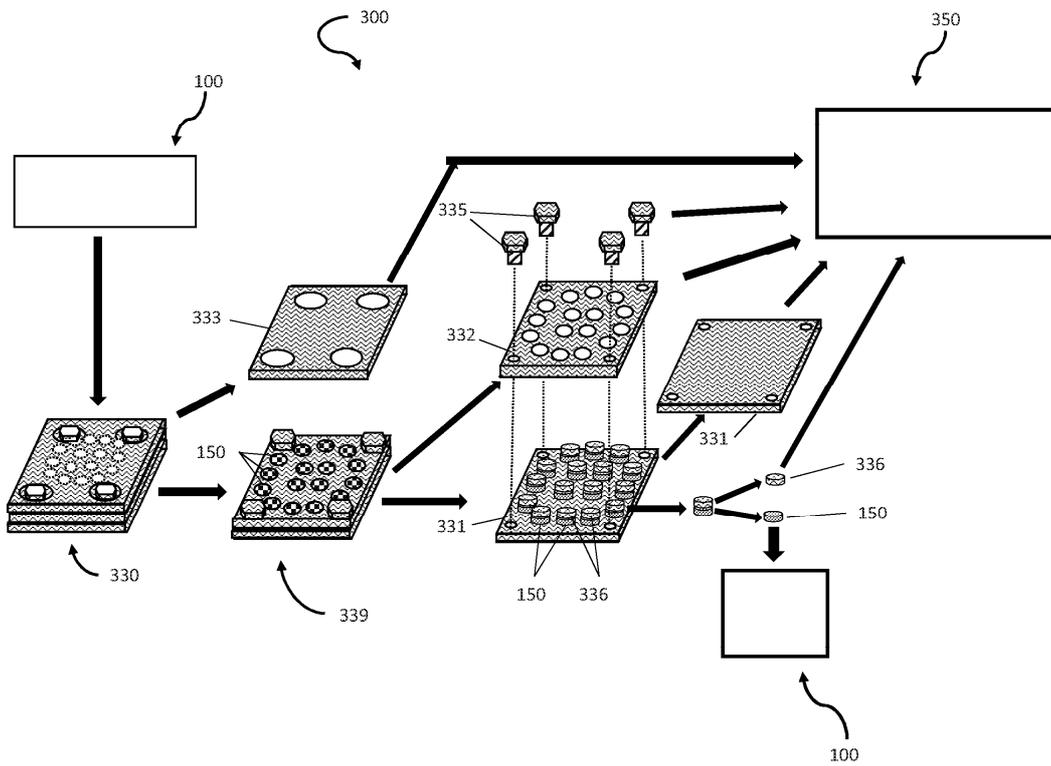
38. Способ по п.36, отличающийся тем, что сборка ультраконденсатора, псевдоконденсатора, аккумуляторной батареи или топливного элемента включает закрепление электрода из биоугля относительно металлической фольги или пластины коллектора заряда с помощью высокоэлектропроводящей эпоксидной смолы для металла.



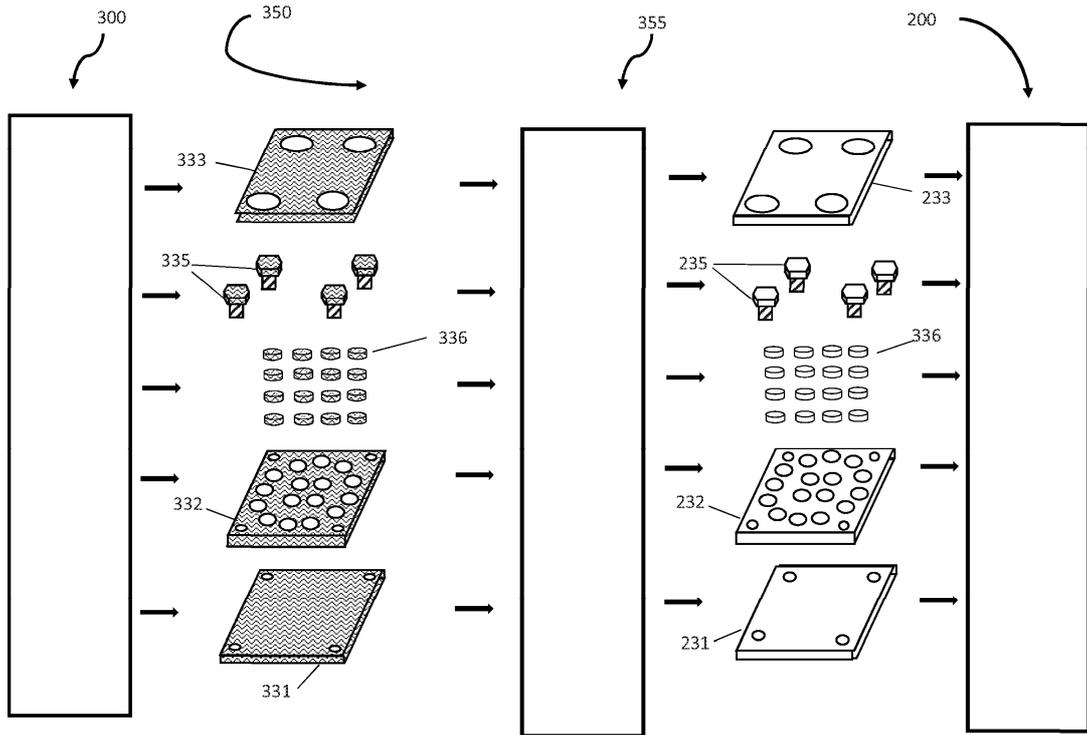
Фиг. 1



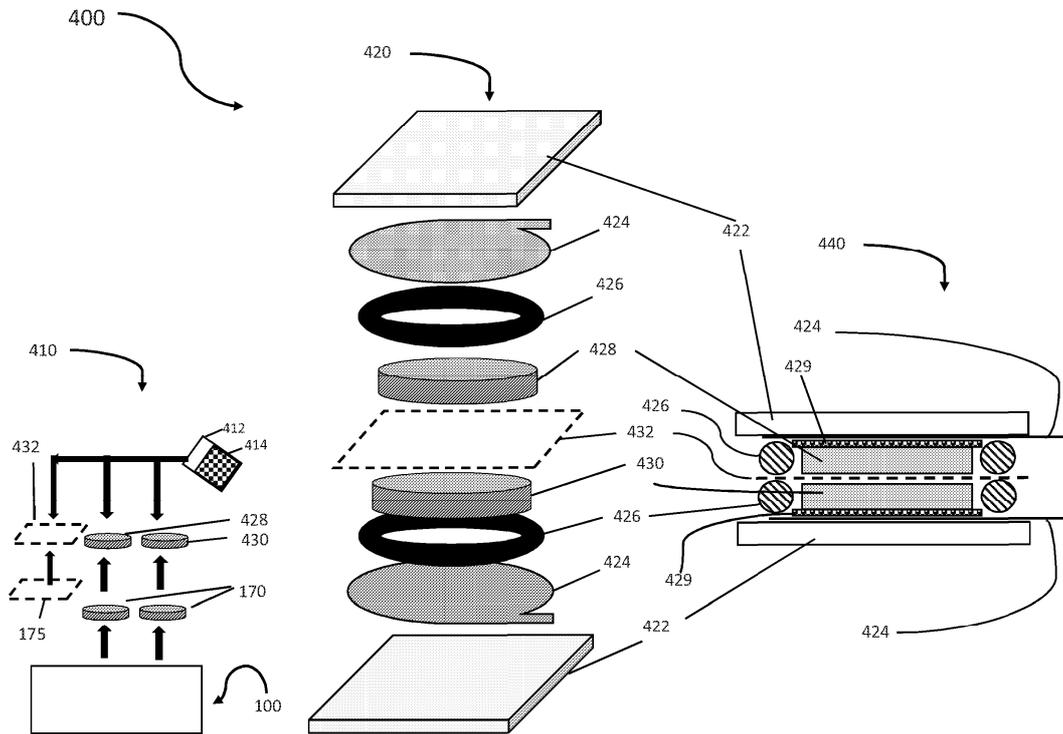
Фиг. 2



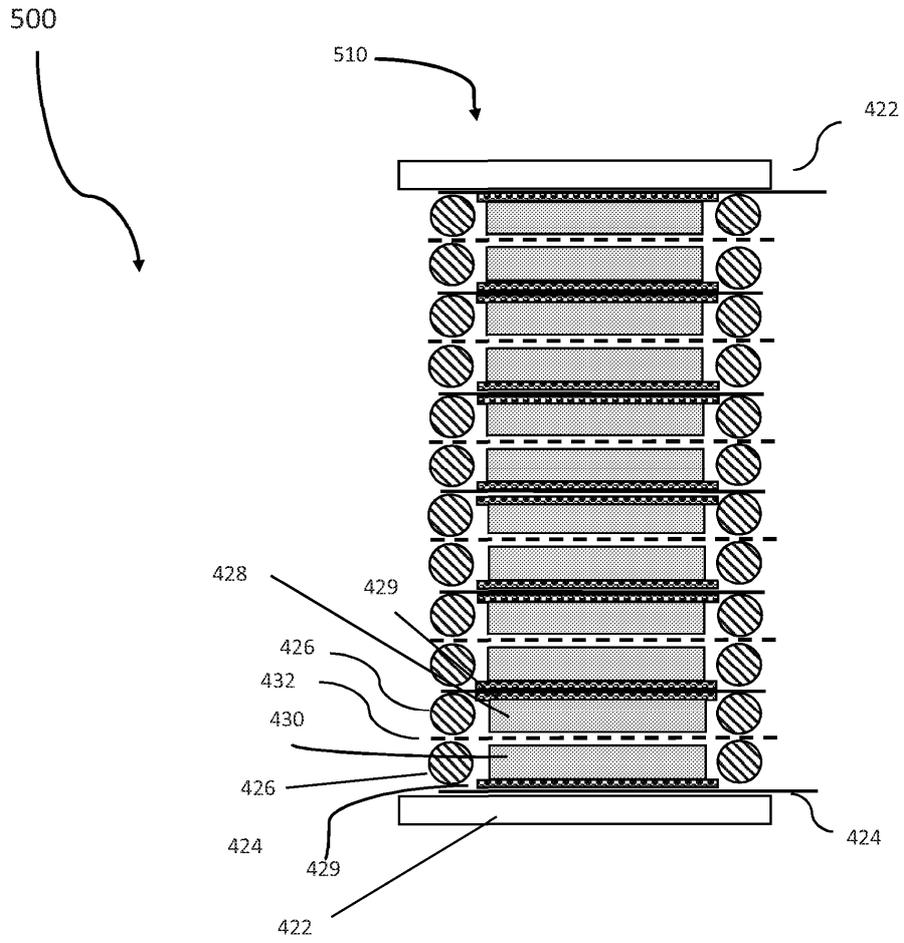
Фиг. 3



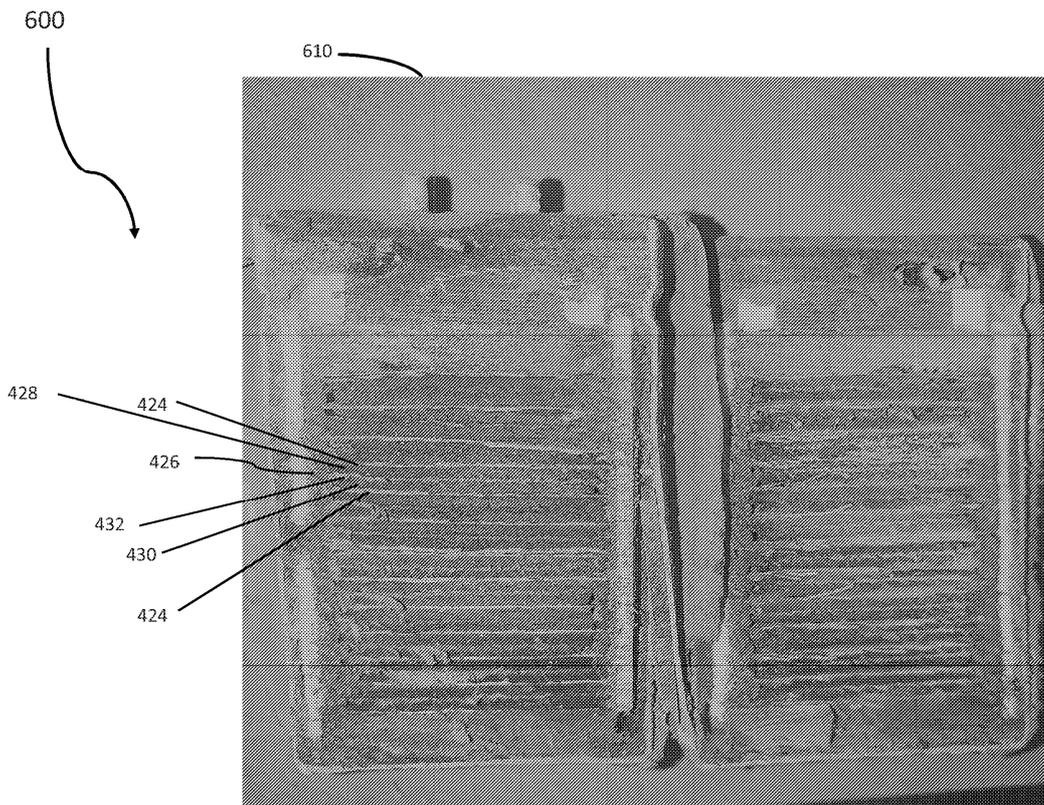
Фиг. 3А



Фиг. 4

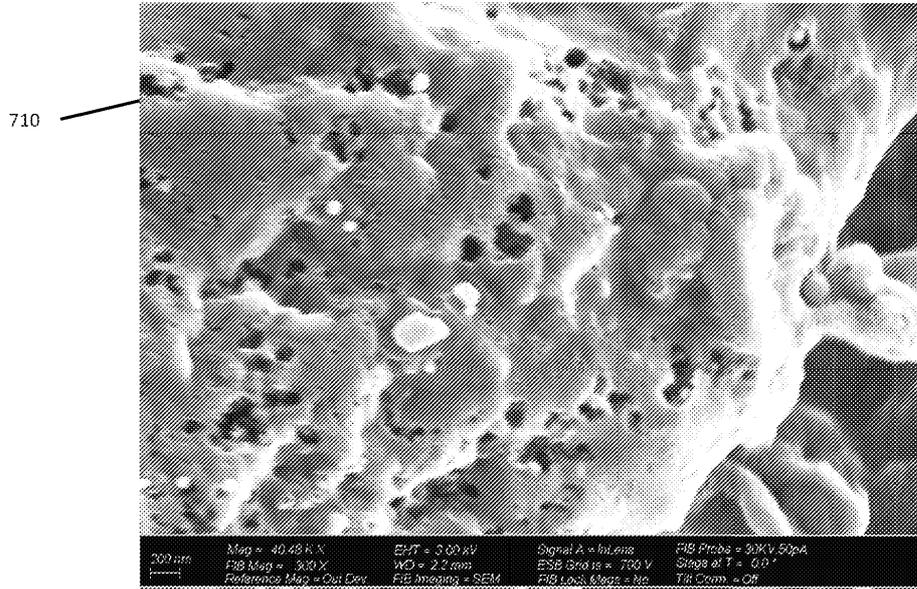


Фиг. 5



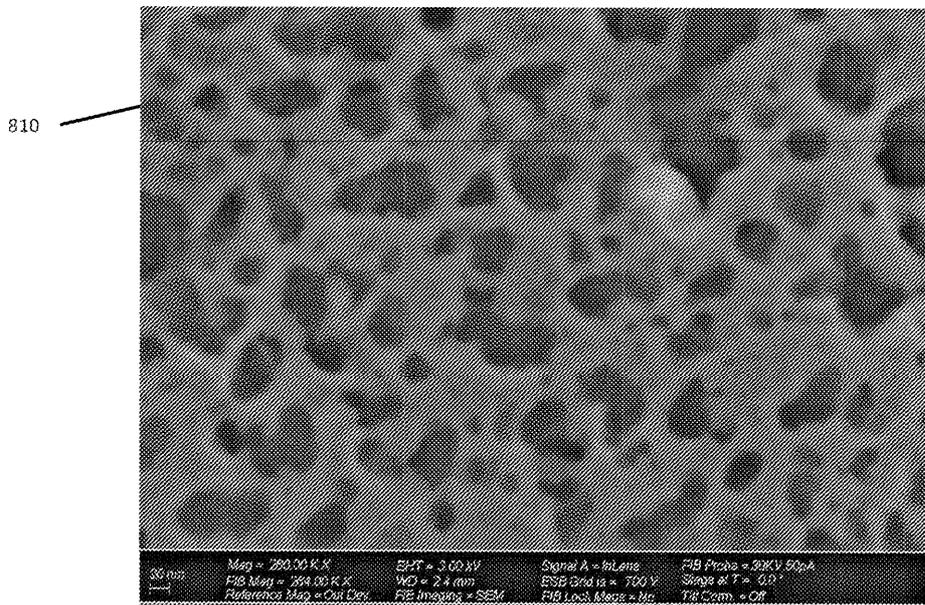
Фиг. 6

700

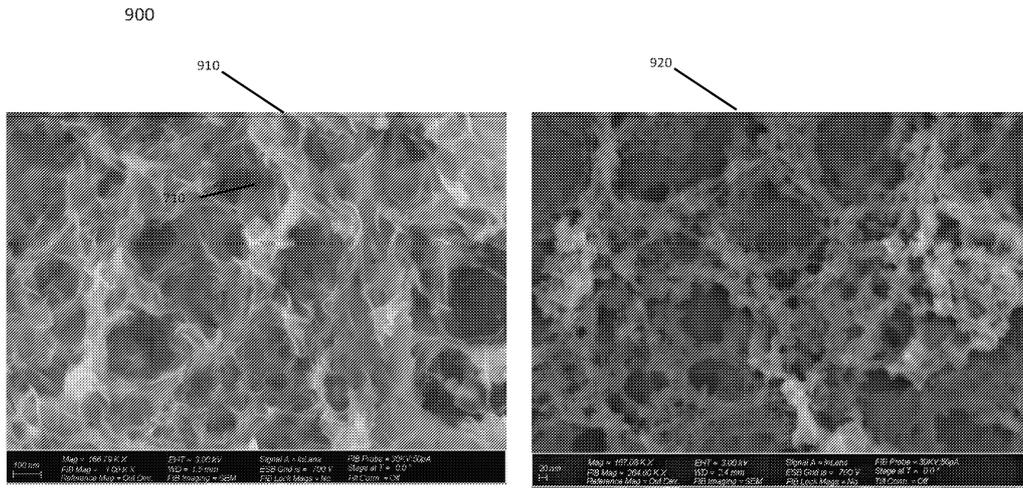


Фиг. 7

800



Фиг. 8



Фиг. 9

