

УДК 621.355, 541.16
МРНТИ 45.35.39

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-1-318-329>

^{1,2,3*} **Дүйсенбек Ә.Н.**,
докторант, ORCID ID 0009-0007-5211-6098,
*e-mail: aselka_star@mail.ru
^{1,2} **Бейсенова Е.Е.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0002-0392-6015,
e-mail: mamyrbayeva.e@gmail.com
^{2,3} **Бейсенов Р.Е.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0001-6880-7693,
e-mail: renat7787@mail.ru
^{1,2,4} **Асқарұлы Қ.**,
PhD, ORCID ID: 0000-0002-8998-0409,
e-mail: k.askaruly@gmail.com

¹КазННТУ им. К. И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

³Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан

⁴Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева,
г. Алматы, Казахстан

МИКРОВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА КОФЕЙНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ АНОДАХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация

В данной работе представлен синтез композитного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов, состоящего из графеноподобного углерода, полученного из кофейных отходов и кремния. Углеродный материал был синтезирован путем микроволновой карбонизации и физической активации с использованием CO₂. Этот метод дает пористую структуру с исключительной удельной площадью поверхности 1300 м²/г после физической активации. Такая пористая структура имеет решающее значение для эффективной адсорбции литий-ионов, высокой передачи заряда и улучшения общей производительности аккумулятора. Морфология и структура материала были проанализированы с помощью СЭМ и спектроскопии Рамана, что подтвердило образование высокопористого графеноподобного углерода. Электрохимическая характеристика продемонстрировала удельную емкость 350 мАч/г в течение 160 циклов, что указывает на превосходную долгосрочную стабильность. Кулоновская эффективность оставалась на уровне 98–100%, демонстрируя высокую обратимость электрохимических реакций. Электрохимическая импедансная спектроскопия выявила умеренное сопротивление переносу заряда 550 Ом для композитного материала, что подчеркивает эффективный перенос электронов между материалом и электролитом. Эти результаты подчеркивают потенциал карбонизации с помощью микроволн и физической активации CO₂ для производства высокопроизводительных, экономически эффективных анодных материалов, что открывает путь для их применения в литий-ионных аккумуляторах следующего поколения.

Ключевые слова: кофейные отходы, графеноподобный углерод, физическая активация, кремний, композит, хранение энергии.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одним из самых популярных типов аккумуляторных систем благодаря своей высокой энергоемкости, долговечности и эффектив-

ности [1–4]. Эти характеристики сделали их неотъемлемой частью современных портативных электронных устройств, электромобилей и систем хранения энергии. Однако, несмотря на значительный прогресс в разработке ЛИА, существует необходимость в дальнейших усовершенствованиях, особенно в плане повышения плотности энергии и стабильности при циклировании [5, 6].

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке анодов для ЛИА является использование кремния. Кремний является вторым по распространенности элементом в земной коре и широко доступен. Его относительная дешевизна и распространенность делают его экономически выгодным материалом для массового производства аккумуляторов. Кроме того, кремний имеет теоретическую удельную емкость около 3579 мАч/г, что значительно превышает емкость традиционного графита (372 мАч/г). Однако кремниевые аноды сталкиваются с серьезными проблемами, такими как значительное изменение объема (~300%) во время заряда и разряда, что приводит к деградации материала и снижению емкости во время циклирования [7–12]. Создание новых материалов с превосходными свойствами и низкой стоимостью является важным фактором повышения эффективности аккумуляторов и снижения их себестоимости. В последние годы был предложен ряд стратегий для преодоления этих проблем, и одной из наиболее эффективных является создание композитных материалов на основе кремния и углерода [13–18]. Углеродные материалы, такие как графен, углеродные нанотрубки и аморфный углерод, могут служить проводящей матрицей, которая помогает снизить механическое напряжение в кремнии и улучшить его электрохимические свойства. Сочетание кремния и углерода позволяет добиться синергетического эффекта, что приводит к улучшению циклируемости и увеличению удельной емкости электродов. В случае суперконденсаторов такая структура углеродных материалов способствует повышению плотности энергии, улучшению проводимости и долговечности устройства. Это обусловлено уникальными свойствами углерода, которые обеспечивают высокую площадь поверхности и электропроводность [18–25].

Данная работа посвящена созданию анода для литий-ионных аккумуляторов из композитного материала, состоящего из графеноподобного углерода, полученного методом микроволновой обработки (МО) из кофейных отходов и кремния. Использование кофе для создания анода для литий-ионных аккумуляторов имеет несколько важных преимуществ [26, 27]. Во-первых, это экологически чистый подход, так как эти отходы являются органическими и часто выбрасываются, образуя огромное количество мусора. Использование отходов кофе в качестве исходного материала для получения графеноподобного углерода сокращает количество отходов и снижает негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, процесс получения углерода из этих отходов восстанавливает содержащийся в них углерод и снижает углеродный след по сравнению с традиционными источниками углерода, делая процесс более экологически устойчивым [27, 28]. Во-вторых, отходы кофе доступны в огромных количествах и имеют очень низкую стоимость, что делает их идеальным сырьем для массового производства. Этот органический материал образуется по всему миру, и хотя его утилизация может включать различные способы переработки, некоторые из них требуют значительных затрат. Использование кофейных отходов для создания углеродных материалов позволяет эффективно перерабатывать этот ресурс и снижать затраты на производство анодов для литий-ионных аккумуляторов, делая процесс более экономически оправданным и перспективным для коммерческого применения. Третье важное преимущество связано с уникальными свойствами углерода, полученного из этих отходов.

Углеродный материал в этом исследовании был синтезирован с использованием микроволновой и физической активации с CO_2 , что обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами. Такой подход позволяет сократить время обработки, повысить энергоэффективность и сформировать высокопористую структуру материала с увеличенной удельной поверхностью. Эти особенности делают материал перспективным для использования в литий-ионных аккумуляторах. После карбонизации и активации кофейные отходы образуют пористую структуру, что значительно увеличивает удельную поверхность [29–34].

Это является ключевым фактором повышения эффективности анодов, поскольку увеличенная площадь поверхности способствует более эффективной адсорбции ионов лития во время заряда и разряда аккумулятора. Кроме того, такие углеродные структуры обладают высокой проводимостью, что улучшает перенос заряда и общую производительность аккумулятора. Кроме того, важную роль играет и химический состав кофейных отходов. Эти отходы содержат целлюлозу, лигнин и другие органические соединения, которые при карбонизации способствуют формированию уникальной пористой структуры. В частности, содержание целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в отходах кофе составляет приблизительно 59,2–62,94%, 5–10% и 19,8–26,5% соответственно [35]. Эти структуры могут служить матрицей для эффективного размещения объемного расширения кремния во время циклов заряда-разряда. Это свойство значительно снижает механическое напряжение и деградацию материала, тем самым повышая стабильность и долговечность анодов.

Использование физической активации CO_2 вместо химической делает процесс более экологичным и безопасным, так как исключает применение агрессивных реагентов. При этом активированный углерод обладает более стабильной и однородной структурой, обеспечивающей высокую емкость и циклическую устойчивость [25, 31]. Эти характеристики делают материал перспективным для использования как в суперконденсаторах, так и в литий-ионных аккумуляторах, открывая новые возможности его применения в энергоёмких устройствах.

Материалы и методы

Морфология поверхности графеноподобного углерода, полученного из кофейных отходов, была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6490 LA. Характеристики образца были изучены с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света NTEGRA с лазером синего спектра (длина волны 473 нм). Удельную площадь поверхности образца определяли с помощью анализатора SORBTOMETR-M (КАТАКОН). Тестирование электрохимических характеристик проводилось на восьмиканальном анализаторе аккумуляторных батарей (Battery Testing System CT-4008T-5V10mA-164), электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) проводилась на электрохимической рабочей станции (Elins, P-40X).

Графеноподобный углерод был получен путем пиролиза кофейных отходов методом МО. В качестве сырья использовали молотый кофе Fresco Arabica Blend. Выбор данного сорта обусловлен его доступностью, однако предложенный метод может быть применим и к другим видам кофейных отходов. Первоначально отходы промывались дистиллированной водой и высушивались при температуре 120 °С в течение 12 часов. Для карбонизации кофейных отходов методом МО использовались следующие параметры: загрузка образца – 10 г кофейных отходов, мощность – 0,8 кВт (800 Вт), продолжительность – 30 минут, поток CO_2 – 50 мл/мин. Для физической активации карбонизированные кофейные отходы (ККО) обрабатывались в среде газа CO_2 . Данный метод был выбран как эффективный способ получения углеродных материалов с развитой пористой структурой.

Изготовление электродов, сборка плоских круглых ячеек и электрохимические испытания

Активный материал включал графеноподобный углерод, полученный из кофейных отходов, и кремний в соотношении 70:30. Для достижения равномерного распределения компонентов смесь измельчалась в горизонтальной шаровой мельнице BS BALLMILL-II в течение 30 минут. Полученный материал обозначили как Si-GCW.

Для изготовления рабочего электрода использовалась медная фольга, покрытая суспензией из 70% активного материала, 20% углеродной сажи TIMICAL SUPER C45 и 10% связующего поливинилиденфторида (PVDF). Компоненты растворяли в N-метил-2-пирролидоне (NMP). После нанесения суспензии электрод высушивали при 120 °С в течение 8 часов и разрезали на диски диаметром 12 мм. В качестве сепаратора использовали полипропиленовую мембрану Celgard 2400 диаметром 19 мм, а противоэлектродом служила литиевая ме-

таллическая пластина диаметром 14 мм. Электролит состоял из 1 М гексафторфосфата лития (LiPF₆), растворенного в смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DEC) в объемном соотношении 50:50. Плоские элементы CR2032 собирали в суперперчаточном боксе с использованием аргона (чистота 99,99%, содержание влаги и кислорода менее 0,1 ppm).

Электрохимическое тестирование включало гальваностатические циклические зарядно-разрядные испытания, проводимые в диапазоне потенциалов от 0,01 В до 3 В относительно Li⁺/Li. Измерения циклической вольтамперометрии проводились при скорости сканирования 0,1 мВ/с. Электрохимическая импедансная спектроскопия выполнялась в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц с амплитудой сигнала 5 мВ. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовалась для анализа морфологии и микроструктуры графеноподобного углерода, синтезированного из кофейных отходов. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения следующих образцов: углеродного материала после карбонизации, активированного графеноподобного углерода и композиционного материала. Исследования выявили, что микроструктура всех образцов характеризуется трехмерными пористыми квазичастицами, состоящими из двухмерных графеноподобных слоев углерода. Такой пористый каркас способствует увеличению площади поверхности и улучшению характеристик для применения в энергохимических устройствах.

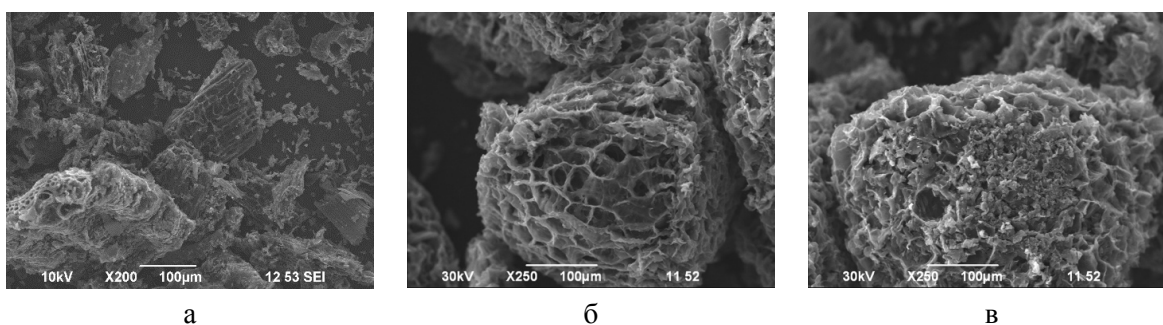


Рисунок 1 – СЭМ-изображения материалов из кофейных отходов:
а) карбонизованный углерод, б) активированный графеноподобный углерод,
в) композит, состоящий из графеноподобного углерода и кремния

Карбонизованные кофейные отходы (ККО) (рисунок 1а) характеризуется более плотной микроструктурой с большим количеством открытых пор. На этой стадии карбонизации углеродный материал образует плотную и однородную поверхность, что связано с устранением летучих веществ и стабилизацией углеродного скелета. Основным преимуществом карбонизации является улучшение механической прочности и повышение стабильности углеродного материала, однако пористость остается низкой. Активированный графеноподобный углерод (АГУ) демонстрирует значительно более развитую микропористую структуру с высокой удельной площадью поверхности (рисунок 1б). Трехмерная пористая структура состоит из тонких графеноподобных слоев. Преимуществом активации является улучшение проводимости и увеличение активной площади поверхности, что делает материал более подходящим для использования в устройствах хранения энергии, таких как суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы. На рисунке 1в показано СЭМ-изображение композита, состоящего из графеноподобного углерода и кремния. Видно, что углеродный материал сохраняет свою 3D пористую структуру, в то время как кремний равномерно распределен по поверхности пористых частиц. Такое сочетание приводит к созданию гибридного материала, сочетающего

высокую удельную поверхность углерода и электрохимические свойства кремния. Наночастицы кремния хорошо интегрированы в структуру углерода, что способствует увеличению активной поверхности и улучшению проводимости, что делает этот материал перспективным для использования в электрохимических устройствах [21, 32].

Площадь поверхности, измеренная методом БЭТ для карбонизации, составила $35 \text{ м}^2/\text{г}$, а после физической активации она составила $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Полученный физической активацией графеноподобный углерод из кофейных отходов демонстрирует улучшенное развитие поверхности и пористость по сравнению с карбонизированным углеродом. Эта повышенная поверхностная плотность улучшает емкостные свойства материала, что делает его перспективным выбором для анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Площадь поверхности карбонизированного углерода, полученного микроволновой карбонизацией, была измерена с помощью анализа Sorbtometer-M. Процесс активации значительно улучшил развитие пористой структуры материала. Такое улучшение структуры способствует повышению емкостных характеристик материала, что делает его перспективным для использования в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Спектры комбинационного рассеяния образцов ККО и АГУ показаны на рисунке 2. Основные пики наблюдаются около 1350 см^{-1} - 1380 см^{-1} (пик D), 1580 см^{-1} - 1730 см^{-1} (пик G) и 2700 см^{-1} (пик 2D). Пик G указывает на колебания в sp^2 гибридизированных углеродных связях, что является признаком упорядоченной графитизированной структуры. Пик D связан с наличием структурных дефектов и аморфизма в материале, что указывает на нарушения в кристаллической решетке углерода. Кроме того, наличие пика 2D указывает на многослойную или частично упорядоченную структуру углеродных слоев, что характерно для графеноподобных материалов. Этот пик является важным признаком степени графеноподобности материала и может быть использован для оценки количества графеновых слоев в структуре.

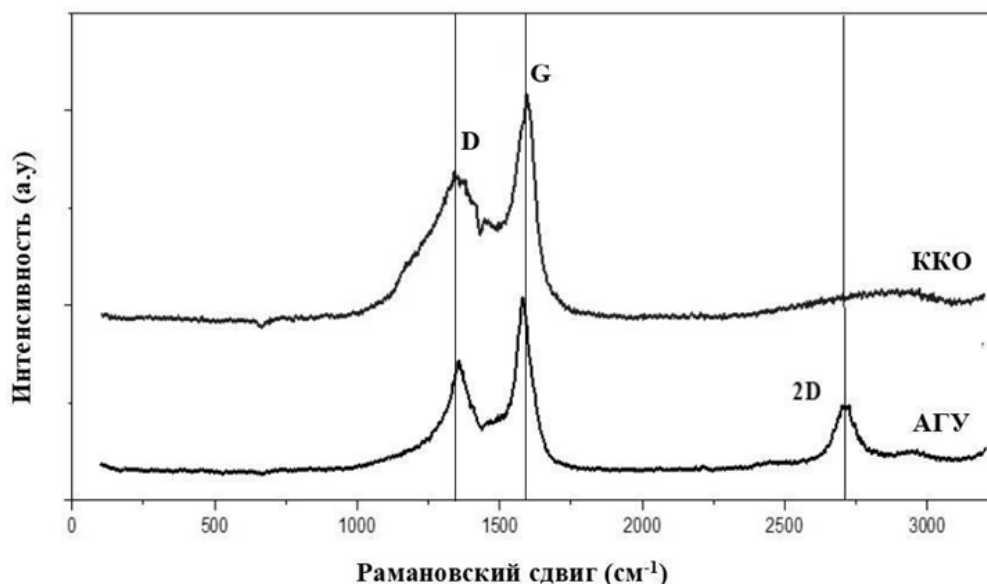


Рисунок 2 – Рамановские спектры ККО и АГУ

В АГУ соотношение интенсивности пика I_{2D}/I_G составляет 0,55, что указывает на наличие многослойной графеноподобной структуры (таблица 1). Это соотношение указывает на промежуточное состояние между однослойным графеном и более многослойными углеродными структурами [33, 34].

Таблица 1 – Рамановские спектры ККО и АГУ

Материалы	D (см-1)	G (см-1)	2D (см-1)	I2D	ID	IG	ID/IG	I2D/IG
АГУ	1354	1579	2700	373	500	671	0,74	0,55
ККО	1343	1591	-	-	651	872	0.75	-

Образец ККО не демонстрирует 2D пика, что указывает на отсутствие графеноподобных структур или наличие значительно более низкой степени упорядоченности углеродных слоев. Отсутствие этого пика свидетельствует о том, что данные материалы имеют более аморфную структуру с преобладанием дефектов и более низкой степенью слоистости по сравнению с образцом АГУ, в котором наблюдается многослойная графеноподобная структура.

Электрохимические измерения

На рисунке 3 показаны кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) для литий-ионного аккумулятора типа «таблетка» при скорости сканирования 0,1 мВ/с для трех циклов. Кривые демонстрируют характерные процессы заряда и разряда в диапазоне напряжений от 0,01 до 3 В. Кривые имеют классическую форму для литий-ионных аккумуляторов, включая обратимые пики в областях заряда и разряда. Эти пики указывают на процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития в материал анода. В первом цикле не наблюдается более резких изменений тока, что может быть связано с образованием твердоэлектролитного интерфейса (SEI) на поверхности анода в процессе заряда-разряда. Это типичное поведение для первых циклов ЛИА, где происходит стабилизация структуры электрода. Эти ЦВА-кривые показывают хорошие электродные характеристики материала для литий-ионного аккумулятора.

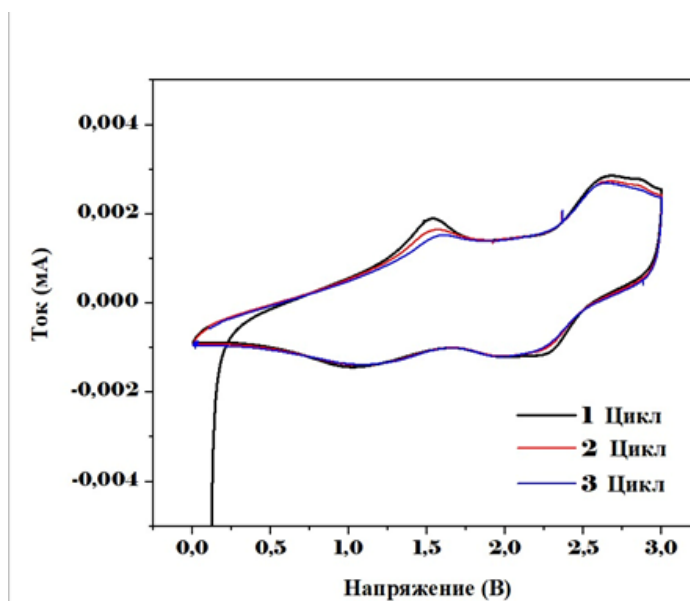


Рисунок 3 – Кривые циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 0,1 мВ/с

На рисунке 4а представлены кривые заряда-разряда литий-ионного аккумулятора для 1, 2, 3 и 160 циклов и в зависимости от напряжения и удельной емкости. Кривые показывают изменение напряжения аккумулятора в процессе заряда и разряда. 1, 2, 3 кривые имеют схожую форму, что характерно для литий-ионных аккумуляторов. При разряде напряжение плавно уменьшается, а при заряде увеличивается. В первом цикле заметно более высокое напряжение при заряде, что может свидетельствовать об образовании защитного слоя (SEI) на поверх-

ности анода, а также о первой фазе активации материала. В первом цикле кривая показывает большее расхождение зарядной и разрядной ветвей. Это характерно для первого цикла литий-ионных аккумуляторов, когда формируется SEI, а электроды стабилизируются. Во втором и третьем циклах кривые становятся более стабильными и близкими друг к другу. Это говорит о том, что материал начинает демонстрировать более стабильную и обратимую работу. Зарядно-разрядные характеристики более воспроизводимы, что свидетельствует о том, что аккумулятор «обкатан». Максимальная емкость находится в пределах 350–400 мАч/г, что является хорошим показателем для литий-ионных анодов, особенно с добавлением кремния. Это говорит о высокой энергоемкости материала.

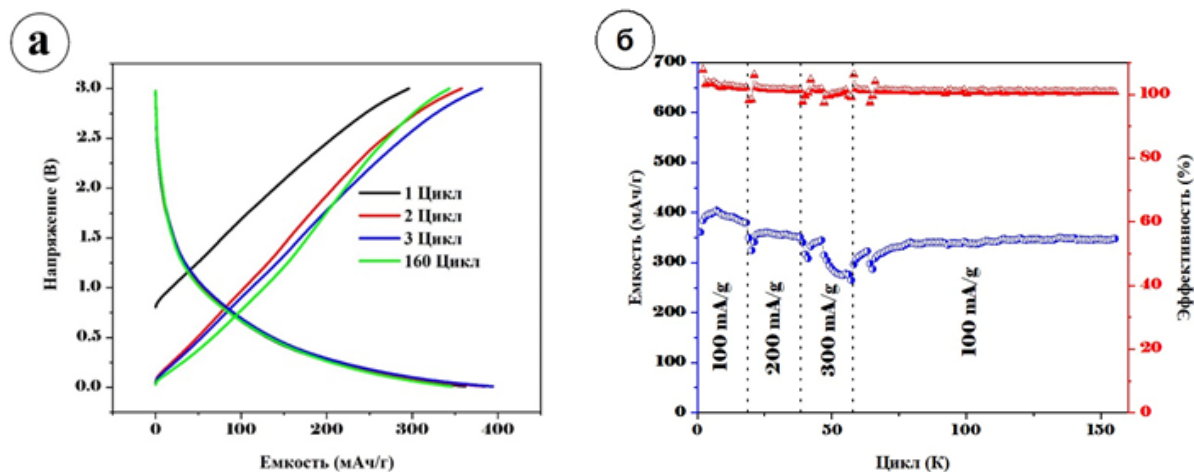


Рисунок 4 – Кривые заряда-разряда при плотности тока 100 мА/г для первых трех циклов (а) и характеристики циклирования заряда-разряда (б) композиционного материала

Циклическая производительность плоских ячеек композиционного материала оценивалась, как показано на рисунке 4б. Начальная удельная емкость материала составляет около 390–400 мАч/г при 100 мА/г, 350–360 мАч/г при 200 мА/г и 300–320 мАч/г при 300 мА/г в течение первых 20 циклов. Наблюдаемое снижение емкости при высоких плотностях тока может быть связано с тем, что ионы лития не успевают полностью проникнуть в структуру анода, ограничиваясь только поверхностным заполнением электрода. Несмотря на начальный спад, после стабилизации он демонстрирует восстановление емкости до 350 мАч/г при 100 мА/г в течение 160 циклов, что указывает на стабильность и долгосрочную работу в условиях циклирования. Кулоновская эффективность остается высокой, в среднем около 98–100%, на протяжении всего эксперимента (около 160 циклов), что подтверждает высокую обратимость электрохимических реакций и минимальные потери заряда. В отдельных циклах эффективность превышает 100%, что может быть связано с экспериментальными погрешностями измерений, рекомбинацией литиевых ионов в электроде или незначительным вкладом побочных реакций. Эти результаты подтверждают потенциал материала для использования в анодах литий-ионных аккумуляторов.

На рисунке 5 показана ЭИС композитного материала, измеренная в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц. Измерения проводились для оценки производительности материала в различных диапазонах частот, что позволило нам определить ключевые параметры, влияющие на его электрохимическую активность. Кривые ЭИС электродов были подогнаны в соответствии со схемой Рэндла в программном обеспечении EC-Lab, предоставленном BioLogic. Подогнанные данные и модель показаны на рисунке 5, в котором элемент R_s представляет собой собственное сопротивление активного материала, ионное сопротивление электролита и контактное сопротивление интерфейса между электролитом и электродом.

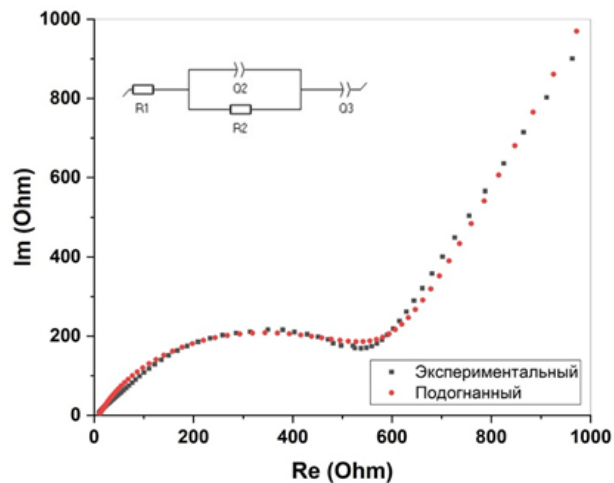


Рисунок 5 – ЭИС литий-ионных полуэлементов

Было измерено сопротивление переносу заряда (R_{ct}), которое составило 570 Ом для композитного материала, что указывает на умеренное сопротивление в процессе переноса электронов между материалом и электролитом. Сопротивление переноса заряда (R_{ct}), которое можно оценить из полукруга на графике Найквиста, связано с контактным сопротивлением на интерфейсе между материалом электрода и токоотъемником. Низкое значение R_{ct} указывает на возможное улучшение проводимости материала, что может привести к более высоким скоростям зарядки и разрядки аккумуляторов, а также повышению их общей энергоэффективности. Кроме того, исследование высокочастотных импедансных элементов выявляет сопротивление, связанное с интерфейсом электрод-электролит и диффузией литий-ионов, что имеет решающее значение для достижения долговременной стабильности и высокой цикличности ЛИА.

Учитывая эти результаты, можно сделать вывод, что использование композитного материала в качестве электродного может значительно улучшить производительность литий-ионных аккумуляторов, увеличив их емкость, скорость зарядки и долговечность.

Заключение

Это исследование продемонстрировало успешный синтез композитного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов с использованием графеноподобного углерода, полученного из кофейных отходов и кремния. Микроволновая карбонизация и активация CO_2 дали материал с высокопористой структурой, удельной площадью поверхности $1300 \text{ м}^2/\text{г}$. Рамановская спектроскопия подтвердила наличие многослойных графеноподобных структур с соотношением интенсивности пиков $I_{2D}/I_G=0,55$. Электрохимическая характеристика показала начальную удельную емкость $390\text{--}400 \text{ мАч/г}$ при 100 мА/г , стабилизированную при 350 мАч/г в течение 160 циклов, с кулоновской эффективностью $98\text{--}100\%$. Умеренное сопротивление переносу заряда (550 Ом) дополнительно подтвердило пригодность материала для использования в литий-ионных аккумуляторах. Полученные результаты подчеркивают потенциал графеноподобного углерода, полученного из кофейных отходов, как экологически чистого, экономически эффективного и высокопроизводительного материала для современных систем хранения энергии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, *J. Power Sources*, 2020, vol. 479, p. 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.
- 2 Khan M., Yan S., Ali M., Mahmood F., Zheng Y., Li G., Liu J., Song X., Wang Y. Innovative Solutions for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries: Overcoming Challenges and Real-World Applications, *Nano-Micro Lett.*, 2024, vol. 16, no. 179. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01388-3>.
- 3 Grey C.P., Hall D.S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, p. 6279. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>.
- 4 Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Sci. Eng.*, 2015, vol. 3, pp. 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
- 5 Vernardou, Psaltakis G., Tsubota T., Katsarakis N., Kalderis D. Challenges and perspectives of biochar anodes for lithium-ion batteries, *Future Batter.*, 2024, vol. 4, p. 100011. <https://doi.org/10.1016/j.fub.2024.100011>.
- 6 Feyzi E., A.K. M R, X. Li, Deng S., Nanda J., Zaghbi K. A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives, *Energy*, 2024, vol. 5, p. 100176. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2024.100176>.
- 5 Zhang C. Review-Recent development on silicon-based anodes for high-performance Lithium-Ion Batteries, *E3S Web Conf.*, 2021, vol. 252, p. 03004. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202125203004>.
- 6 Sedláčková E., Klusoňová N., Bursa R., Procházka V., Dvořáková P., Jílková K., Jankovský O., Macháček J., Havlík M. Characterization of Silicon-based fibers prepared by electrospinning for potential Li-ion battery anodes, *Mater. Lett.*, 2024, vol. 377, p. 137352. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137352>.
- 7 Toki G.F.I., Hossain M.K., Rehman W.U., Manj R.Z.A., Wang L., Yang J. Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries, *Ind. Chem. Mater.*, 2024, vol. 2, pp. 226–269. <https://doi.org/10.1039/D3IM00115F>.
- 8 Li P., Zhao G., Zheng X., Xu X., Yao C., Sun W., Dou S.X. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 15, pp. 422–446. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.014>.
- 9 Franco Gonzalez A., Yang N.-H., Liu R.-S. Silicon Anode Design for Lithium-Ion Batteries: Progress and Perspectives, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, pp. 27775–27787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07793>.
- 10 Andersen H.F., Foss C.E.L., Voje J., Tronstad R., Møkkelbost T., Vullum P.E., Ulvestad A., Kirkengen M., Mæhlen J.P. Silicon-Carbon composite anodes from industrial battery grade silicon, *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, p. 14814. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51324-4>.
- 11 Mei Y., He Y., Zhu H., Ma Z., Pu Y., Chen Z., Li P., He L., Wang W., Tang H. Recent Advances in the Structural Design of Silicon/Carbon Anodes for Lithium Ion Batteries: A Review, *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 436. <https://doi.org/10.3390/coatings13020436>.
- 12 Lv X., Wei W., Huang B., Dai Y. Achieving high energy density for lithium-ion battery anodes by Si/C nanostructure design, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 2165–2171. <https://doi.org/10.1039/C8TA10936B>.
- 13 Liu Y., Wen Z.Y., Wang X.Y., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y. Electrochemical behaviors of Si/C composite synthesized from F-containing precursors, *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 733–737. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.016>.
- 14 Askaruly K., Korobeinyk A.V., Azat S., Yeleuov M., Taurbekov A., Toshtay K., Tauanov Z., Su X. The electrochemical behavior of silica and activated carbon materials derived from the rice husk waste for lithium-ion cells, *Diam. Relat. Mater.*, 2023, vol. 133, p. 109759. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109759>.
- 15 Askaruly K., Idrissov N., Abdisattar A., Azat S., Kuli Z., Yeleuov M., Malchik F., Daulbayev C., Yszhan Y., Sarsembayeva B., Nysanbayeva S. Utilizing rice husk-derived Si/C composites to enhance energy capacity and cycle sustainability of lithium-ion batteries, *Diam. Relat. Mater.*, 2024, vol. 149, p. 111631. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111631>.
- 16 Askaruly K., Yeleuov M., Taurbekov A., Sarsembayeva B., Tolynbekov A., Zhylybayeva N., Azat S., Abdisattar A., Daulbayev C. A facile synthesis of graphite-coated amorphous SiO₂ from biosources as anode material for LIBs, *Mater. Today Commun.*, 2023, vol. 34, p. 105136. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105136>.

- 17 Sehrawat P., Shabir A., Abid, Julien C.M., Islam S.S. Recent trends in silicon/graphene nanocomposite anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 501, p. 229709. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229709>.
- 18 Patel S.H. Numerical modeling of the failure mechanisms in Si thin film anode for Li-ion batteries, Master of Science in Mechanical Engineering, Michigan Technological University, 2011. <https://doi.org/10.37099/mtu.dc.ets/396>.
- 19 Lee J.K., Smith K.B., Hayner C.M., Kung H.H. Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, p. 2025. <https://doi.org/10.1039/b919738a>.
- 20 Kim S.K., Kim C., Chang H., Jang H.D. Preparation of Silicon-Carbon-Graphene Composites and their Application to Lithium Ion Secondary Battery, *Aerosol Air Qual. Res.*, 2022, vol. 22, p. 220009. <https://doi.org/10.4209/aaqr.220009>.
- 21 Dou F., Shi L., Chen G., Zhang D. Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Energy Rev.*, 2019, vol. 2, pp. 149–198. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-00028-w>.
- 22 Datta M.K., Kumta P.N. Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, pp. 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.016>.
- 23 Beissenov R., Duisenbek A., Beisenova Y., Askaruly K., Yeleuov M., Abdisattar A. Activated biomass-derived 3-dimensional porous graphene-like carbon for high-performance energy storage electrode materials, *Diam. Relat. Mater.*, 2024, vol. 149, p. 111588. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111588>.
- 24 Duisenbek A., Beisenova Y., Beissenov R., Askaruly K., Yeleuov M., Abdisattar A. Onion husk-derived high surface area graphene-like carbon for supercapacitor electrode material application, *Heliyon*, 2024, vol. 10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32915>.
- 25 Liew R.K., Azwar E., Yek P.N.Y., Lim X.Y., Cheng C.K., Ng J.-H., Jusoh A., Lam W.H., Ibrahim M.D., Ma N.L., Lam S.S. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption, *Bioresour. Technol.*, 2018, vol. 266, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.051>.
- 26 Van Thuan Le, Nguyen Khoa Dang, My Loan Phung Le, Van Hoang Nguyen, Van Man Tran, Minh Thu Nguyen, Nhu Hoa Thi Tran, Tuan Loi Nguyen, Il Tae Kim, ZnCl₂-based activation for converting spent coffee grounds into a robust anode for Li-ion batteries, *Biomass and Bioenergy*, 2024, vol. 181, p. 107058, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107058>
- 27 Tsai S.-Y., Murugantham R., Tai S.-H., Chang B.K., Wu S.-C., Chueh Y.-L., Liu W.-R. Coffee grounds-derived carbon as high performance anode materials for energy storage applications, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, vol. 97, pp. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.020>.
- 28 Yanbing Cheng, Xiping Zhang, Shaojie Qin, Jun Li, Lijun Zhang, Yiyong Zhang, Ning Du, Ziyi Zhu, Xue Li, Yingjie Zhang, Renewable resources from nature: biomass-derived carbon for composite materials in electrochemical energy storage devices, *Journal of Energy Storage*, 15 January 2025, vol. 106, p. 114692, <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114692>.
- 26 Ao W., Fu J., Mao X., Wahab N., Ran C., Kang Q., Liu Y., Jiang Z., Dai J., Bi X. Characterization and analysis of activated carbons prepared from furfural residues by microwave-assisted pyrolysis and activation, *Fuel Process. Technol.*, 2021, vol. 213, p. 106640. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106640>.
- 27 Foo K.Y., Hameed B.H. Preparation of activated carbon by microwave heating of langsung (Lansium domesticum) empty fruit bunch waste, *Bioresour. Technol.*, 2012, vol. 116, pp. 522–525. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.123>.
- 28 Grycova B., Prysycz A., Lestinsky P., Chamradova K. Influence of potassium hydroxide and method of carbonization treatment in garden and corn waste microwave pyrolysis, *Biomass Bioenergy*, 2018, vol. 118, pp. 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.022>.
- 29 Hessian M. Microwave-Assisted Hydrothermal Carbonization of Pomegranate Peels into Hydrochar for Environmental Applications, *Energies*, 2022, vol. 15, p. 3629. <https://doi.org/10.3390/en15103629>.
- 30 Lam S.S., Liew R.K., Wong Y.M., Azwar E., Jusoh A., Wahi R. Activated Carbon for Catalyst Support from Microwave Pyrolysis of Orange Peel, *Waste Biomass Valorization*, 2017, vol. 8, pp. 2109–2119. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9804-x>.
- 31 Yang T., Lua A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, vol. 267, pp. 408–417. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00689-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00689-1).
- 32 Chung D.Y., Son Y.J., Yoo J.M., Kang J.S., Ahn C.-Y., Park S., Sung Y.-E. Coffee Waste-Derived Hierarchical Porous Carbon as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Electrochemical Energy Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 41303–41313. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13799>.

33 Peng Z., Guo Z., Chu W., Wei M. Facile synthesis of high-surface-area activated carbon from coal for supercapacitors and high CO₂ sorption, RSC Adv., 2016, vol. 6, pp. 42019–42028. <https://doi.org/10.1039/C5RA26044B>.

34 Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F., Yamaguchi H., Goncalves A.-M.B., Kear B.H., Jaluria Y., Andrei E.Y., Chhowalla M. Flame synthesis of graphene films in open environments, Carbon, 2011, vol. 49, pp. 5064–5070. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024>.

35 Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M.À., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H. The chemical composition of exhausted coffee waste, Ind. Crops Prod., 2013, vol. 50, pp. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>.

^{1,2*}Дүйсенбек Ә.Н.,

докторант, ORCID ID: 0009-0007-5211-6098,

*e-mail: aselka_star@mail.ru

^{1,2}Бейсенова Е.Е.,

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0392-6015,

e-mail: mamyrbayeva.e@gmail.com

^{2,3}Бейсенов Р.Е.,

PhD, ORCID ID: 0000-0001-6880-7693,

e-mail: renat7787@mail.ru

^{1,2,4}Асқарұлы Қ.,

PhD, ORCID ID: 0000-0002-8998-0409,

e-mail: k.askaruly@gmail.com

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан

³Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

⁴Ғұмарбек Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы қ., Қазақстан

КЕУЕКТІ КӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ ҮШІН КОФЕ ҚАЛДЫҚТАРЫН МИКРОТОЛҚЫНДЫ ӨНДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАРДЫҢ КРЕМНИЙ-КӨМІРТЕКТІ АНОДТАРЫНДА ҚОЛДАНУ

Андатпа

Бұл жұмыс кофе қалдықтарынан алынған графен тәрізді көміртектен және кремнийден тұратын литий-ионды аккумуляторларға арналған композиттік анодты материалдың синтезін ұсынады. Көміртекті материал микротолқынды карбонизация және CO₂ көмегімен физикалық белсендіру арқылы синтезделді. Бұл әдіс физикалық белсендіруден кейін ерекше беткі ауданы 1300 м²/г болатын кеуекті құрылымды береді. Мұндай кеуекті құрылым литий-иондарды тиімді адсорбциялау, жоғары зарядты беру және батареяның жалпы өнімділігін жақсарту үшін өте маңызды. Материалдың морфологиясы мен құрылымы Сэм және Раман спектроскопиясы арқылы талданды, бұл жоғары кеуекті графен тәрізді көміртектің түзілуін растады. Электрохимиялық сипаттама 160 цикл ішінде 350 мАч/г меншікті сыйымдылығын көрсетті, бұл ұзақ мерзімді тұрақтылықты көрсетеді. Кулондық тиімділік 98–100% деңгейінде қалды, бұл электрохимиялық реакциялардың жоғары қайтымдылығын көрсетті. Электрохимиялық импеданс спектроскопиясы композициялық материал үшін 550 Ом зарядты тасымалдауға орташа қарсылықты анықтады, бұл материал мен электролит арасындағы электрондардың тиімді тасымалдануын көрсетеді. Бұл нәтижелер өнімділігі жоғары, үнемді анодты материалдарды өндіру үшін микротолқынды пештер мен физикалық CO₂ белсендіру арқылы карбонизация әлеуетін көрсетеді, бұл оларды келесі буын литий-ионды аккумуляторларда қолдануға жол ашады.

Тірек сөздер: кофе қалдықтары, графен тәрізді көміртек, физикалық белсендіру, кремний, композит, энергияны сақтау.

^{1,2,*}**Duisenbek A.,**

Doctoral student, ORCID ID 0009-0007-5211-6098,

*e-mail: aselka_star@mail.ru

^{1,2}**Beissenova E.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0392-6015,

e-mail: mamyrbayeva.e@gmail.com

^{2,3}**Beissenov R.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0001-6880-7693,

e-mail: renat7787@mail.ru

^{1,2,4}**Askaruly K.,**

PhD, ORCID ID: 0000-0002-8998-0409,

e-mail: k.askaruly@gmail.com

¹KazNRTU named after K.I. Satbayev, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

⁴G. Daukeev Almaty University of Energy and Communications, Almaty, Kazakhstan

MICROWAVE PROCESSING OF COFFEE WASTE TO PRODUCE POROUS CARBON MATERIALS AND THEIR USE IN SILICON-CARBON ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

Abstract

This paper presents the synthesis of a composite anode material for lithium-ion batteries consisting of graphene-like carbon obtained from coffee waste and silicon. The carbon material was synthesized by microwave carbonation and physical activation using CO₂. This method yields a porous structure with an exceptional specific surface area of 1300 m²/g after physical activation. Such a porous structure is crucial for efficient lithium-ion adsorption, high charge transfer, and improved overall battery performance. The morphology and structure of the material were analyzed using SEM and Raman spectroscopy, which confirmed the formation of highly porous graphene-like carbon. The electrochemical characteristic demonstrated a specific capacity of 350 mAh/g for 160 cycles, indicating excellent long-term stability. Coulomb efficiency remained at 98–100%, demonstrating high reversibility of electrochemical reactions. Electrochemical impedance spectroscopy has revealed a moderate 550 ohm charge transfer resistance for the composite material, which highlights the efficient electron transfer between the material and the electrolyte. These results highlight the potential of microwave carbonation and physical activation of CO₂ to produce high-performance, cost-effective anode materials, paving the way for their application in next-generation lithium-ion batteries.

Key words: coffee waste, graphene-like carbon, physical activation, silicon, composite, energy storage.

Дата поступления статьи в редакцию: 15.12.2024