

ОТРИМАННЯ АКТИВОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ З ОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, І. І. Семенчук

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення, Чернівці,
Надійшла до редакції 10.11.2015*

Проведено дослідження енергоємнісних характеристик пористого вуглецевого матеріалу отриманого методом піролізу з органічної сировини рослинного походження (шкірки апельсина) та потім активованого в лужному середовищі. Показано, що кількаразове повторення процесу активації приводить до зростання величини ємності. Дано обґрунтування цього явища.
Ключові слова: органічна сировина, суперконденсатори, вуглецевий матеріал, активація вуглецю.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, И. И. Семенчук

Проведено исследование энергоёмкостных характеристик пористого углеродного материала полученного методом пиролиза из органического сырья растительного происхождения (кожуры апельсина) и затем активированного в щелочной среде. Показано, что неоднократное повторение активации приводит к росту величины ёмкости. Дано обоснование этого явления.
Ключевые слова: органическое сырьё, суперконденсаторы, углеродный материал, активация углерода.

PREPARATION OF ACTIVATED NANOPOROUS CARBON MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS FROM VEGETABLE RAW MATERIALS

Z. D. Kovalyuk, S. P. Yurtsenyuk, I. I. Semenchuk

Investigations of capacitive characteristics are carried out for a porous carbon material obtained by a pyrolysis technique from orange rind, an organic raw material of vegetable nature, and then activated in an alkaline medium. It is shown that a recurrence of the activation process leads to an increase of the capacity value of the material. An explanation for this phenomenon is proposed.
Keywords: organic raw material, supercapacitor, carbon material, activation of carbon.

ВСТУП

Споживання енергії на видобувному паливі, за прогнозами, викличе серйозні проблеми у світовій економіці та екології в основному через виснаження ресурсів і збільшення екологічних проблем. Тому, велику увагу привертає розробка альтернативних джерел накопичення та переробки енергії, які зможуть замінити існуючі не екологічні джерела.

Суперконденсатори (СК) або ультраконденсатори є одним з найбільш перспективних електрохімічних систем зберігання енергії, які привернули велику увагу через

їх потенційне застосування, починаючи від мобільних пристроїв до електричних транспортних засобів. [1]

СК діляться на дві категорії, а саме, електричні конденсатори на подвійному електричному шарі (ПЕШ) та псевдоконденсаторами, що відрізняються за механізмом накопичення заряду. В конденсаторах з ПЕШ накопичення заряду відбувається на межі розділу електрода і електроліту без фарадеевських реакцій, а у псевдоконденсаторах проявляється при накопиченні заряду фарадеевські окислювально-відновлювальні реакції.

В останні роки найбільше значення в розробках СК набули суперконденсатори з ПЕШ за рахунок великої щільності потужності, що забезпечує короточасні цикли заряду і розряду. В якості електродних матеріалів в таких СК успішно використовуються нанопористі вуглецеві матеріали з органічної сировини рослинного походження, що значно зменшує вартість виготовлення СК, крім того, такі матеріали є широкодоступні та екологічні і можуть вирішити проблеми утилізації такої сировини. [2]

Нанопористі вуглецеві матеріали з органічної сировини рослинного походження отримуються методами карбонізації та активації при високих температурах, та володіють великою розвиненою площею внутрішньої поверхні, високою ємністю та низьким внутрішнім опором.

У цій статті ми отримуємо активований вуглець з шкірок апельсина в якості електродної компоненти в суперконденсаторах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І РЕЗУЛЬТАТ

Для отримання активovanого нанопористого вуглецю в якості електродних матеріалів для суперконденсаторів ми брали вихідну сировину шкірки апельсина.

Вихідний матеріал перед початком процесу карбонізації промивався в дистильованій воді та просушувався в сушильній камері при температурі 90 °С протягом 40 хв. Після чого просушений матеріал поміщався в реторту, яка підключалась до відкачуваної системи і відкачувалась до залишкового тиску 10^{-1} мм. рт. ст. Потім відкачану реторту поміщали в попередньо нагріту до температури 650 °С трубчасту піч не від'єднуючи відкачуваної системи та витримували там протягом 60 хв. Після чого реторту виймали з печі продовжуючи відкачку ще 10–15 хв і герметизуючи її залишали охолоджуватись до температури навколишнього середовища. [3]

Після охолодження карбонізований матеріал виймався з реторти та промивався в дистильованій воді. Питома ємність карбонізованого матеріалу складала 40 Ф/г, що свідчить про наявність пор, які беруть участь в накопиченні заряду та гідрофобність матеріалу. Для покращення ємнісних характеристик матеріалу потрібно провести процес активації. Для цього карбонізований матеріал перемішувався з активатором, в нашому випадку це 30 % водний розчин КОН, з розрахунком маси матеріалу до маси активатора 1 : 2. [4]

Просочений матеріал поміщався в реторту, після чого реторта відкачувалась вакуумною системою до залишкового тиску $1-2 \cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст. та поміщалась в попередньо нагріту до температури 850–900 °С трубчасту піч і витримувалась там на протязі 40 хв. Після чого виймалась та охолоджувалась до температури навколишнього середовища. [5]

Процес активації проводився в три етапи, після кожного етапу активації в матеріал додавалась нова порція 30 % водного розчину КОН та активувалась при однакових умовах. [6] Після кожного етапу проводились виміри питомої ємності отриманого матеріалу (табл. 1).

Питома ємність матеріалу визначалась за формулою:

$$C = \frac{I \cdot t}{U}$$

$$C_{num} = \frac{2C}{m}$$

де, m — маса електроду.

Для дослідження енергоємнісних характеристик матеріалу були зібрані зразки з 30 % водним розчином електроліту з наважкою маси електродів 20 мг. [7]

Таблиця 1

Питома ємність отриманого матеріалу після процесів карбонізації та активації

Карбонізований матеріал	40 Ф/г
Одноразова активація	109 Ф/г
Двохразова активація	143 Ф/г
Трьохразова активація	160 Ф/г

Циклювання зразків проводились на установці «Series 2000 Battery Test System» фірми Massog в режимі постійного струму. Заряд-розрядні криві представлені на рис. 1.

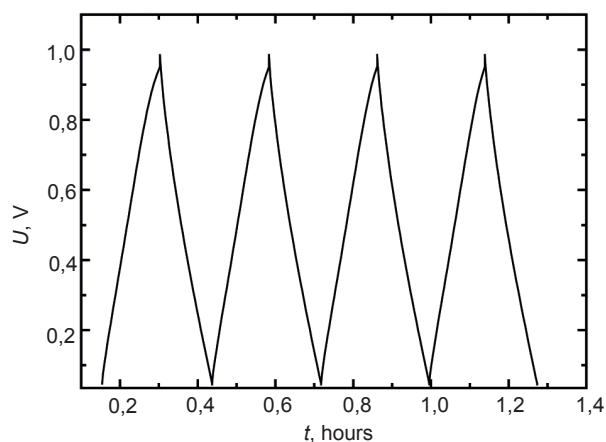


Рис. 1. Заряд-розрядні криві макетного суперконденсатора з $I_{\text{зар}} = I_{\text{роз}} = 2$ мА

Кулонівська ефективність: $\approx 0,98$

На рис. 2 показані залежності питомої ємності від зміни струмів $I_{\text{зар}}$ та $I_{\text{роз}}$.

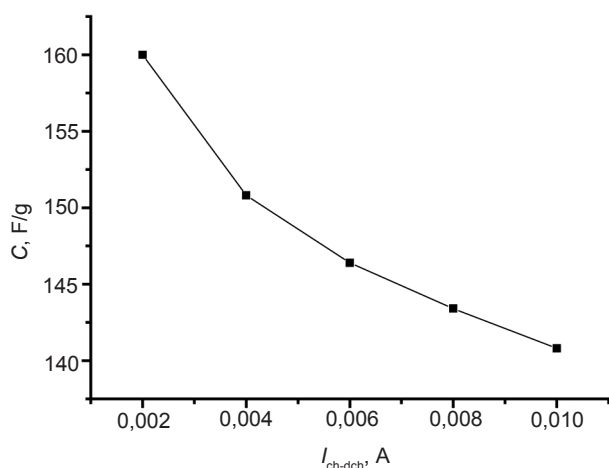


Рис. 2. Залежності питомої ємності при різних струмах $I_{\text{зар}}$ та $I_{\text{роз}}$

Видно, що максимальні значення питомої ємності досягаються при $I_{\text{зар}} = I_{\text{роз}} = 2$ мА. Зі збільшенням струмів заряду та розряду питома ємність падає. [8]

Були проведені дослідження часу розряду СК від опору навантаження (рис. 3) при 10, 20, 50, 100 Ом. Розряд здійснювався від вихідної напруги 1 В до 0,3 В зарядженого СК постійним струмом 5 мА.

Також проведені циклічні вольт амперні характеристики (рис. 4) на яких видно, що хвилеподібних викидів немає, а це говорить

про відсутність домішок і в заряд-розрядних процесах роботи СК немає фарадеевських процесів.

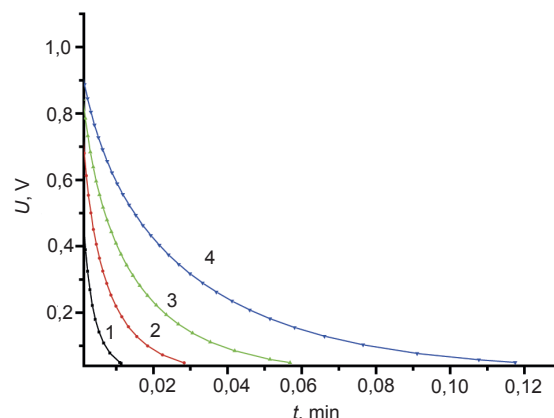


Рис. 3. Залежність часу розряду СК від опору навантаження 1 — $R = 10$ Ом, 2 — $R = 20$ Ом, 3 — $R = 50$ Ом, 4 — $R = 100$ Ом

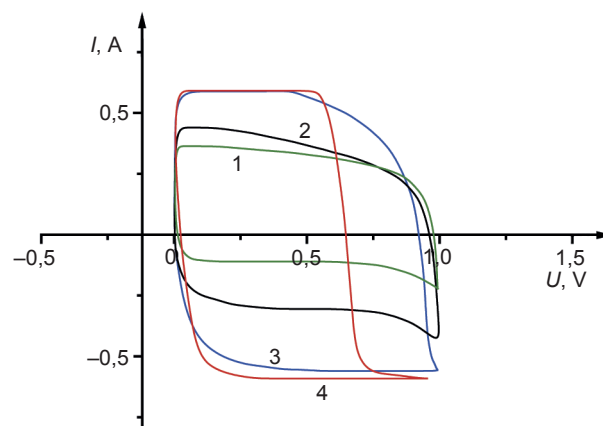


Рис. 4. Вольтамперні характеристики досліджуваного СК при різних швидкостях сканування: 1 — 5 мВ/с, 2 — 10 мВ/с, 3 — 20 мВ/с, 4 — 50 мВ/с

ВИСНОВОК

Отриманий нанопористий вуглецевий матеріал з органічної сировини (шкурки апельсина) має достатньо високу питому ємність (160 Ф/г) та в режимах роботи СК на основі цього матеріалу дослідження показали, що не протікають фарадеевські та хімічні процеси, а накопичення заряду відбувається за рахунок утворення подвійного шару Гельмгольца.

Проведені дослідження макетних зразків з отриманого вуглецевого матеріалу з шкурки апельсину з 30 % водним розчином електроліту КОН вказують, що даний матеріал може бути використаний в якості електродних матеріалів в суперконденсаторах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors // Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic. — New York, 1999.
2. Subramanian V., Cheng Luo, Stephan A. M., Nahm K. S., Sabu Thomas, and Bingqing Wei, *Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers // J. Phys. Chem. C*. — 2007. — Vol. 111. — С. 7527–7531.
3. Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П., Семенчук І. І., Пористий вуглецевий матеріал з рослинної сировини як поляризаційна складова електродів суперконденсаторів // *Журнал нано- та електронної фізики*. — 2015. — Т. 7, № 2, 02017(3 с.).
4. Abdelhakim Elmouwahidi, Zulamita Zapata-Benabithé, Francisco Carrasco-Marín, Carlos Moreno-Castilla, *Activated carbons from KOH-activation of argan (Argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes // Bioresource Technology*. — 2012. — Vol. 111. — P. 185–190.
5. Rufford T. E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G. Q. *Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors // Electrochem. Commun.* — 2008. — Vol. 10. — P. 1594–1597.
6. Бухаров В. А., Ковалюк З. Д., Нетяга В. В., Юрценюк С. П., Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов // *Электрохимическая энергетика* 8. — 2008. — Т. 111, № 2.
7. Frackowiak E. *Carbon materials for supercapacitor application // Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 9. — P. 1774–1785.
8. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. *Carbon properties and their role in supercapacitors // J Power Sources*. — 2006. — Vol. 157. — P. 11–27.

LITERATURA

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors // Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic. — New York, 1999.
2. Subramanian V., Cheng Luo, Stephan A. M., Nahm K. S., Sabu Thomas, and Bingqing Wei, *Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers // J. Phys. Chem. C*. — 2007. — Vol. 111. — P. 7527–7531.
3. Kovalyuk Z. D., Yurcenyuk S. P., Semenchuk I. I. *Poristij vuglecevij material z roslinnoї sirovini yak polyarizacijna skladova elektrodov superkondensatoriv // zhurnal nano- ta elektronnoї fiziki*. — 2015. — Vol. 7, No. 2, 02017(3 с.)
4. Abdelhakim Elmouwahidi, Zulamita Zapata-Benabithé, Francisco Carrasco-Marín, Carlos Moreno-Castilla. *Activated carbons from KOH-activation of argan (Argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes // Bioresource Technology*. — 2012. — Vol. 111. — P.185–190.
5. Rufford T. E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G. Q. *Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors // Electrochem. Commun.* — 2008. — Vol. 10. — P. 1594–1597.
6. Buharov V. A., Kovalyuk Z. D., Netyaga V. V., Yurcenyuk S. P., *Uglerodnyj material iz rastitel'nogo syr'ya dlya elektrodov superkondensatorov // Elektrohimičeskaya energetika* 8. — 2008. — Vol. 111, No. 2.
7. Frackowiak E. *Carbon materials for supercapacitor application // Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 9. — P. 1774–1785.
8. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. *Carbon properties and their role in supercapacitors // J. Power Sources*. — 2006. — Vol. 157. — P. 11–27.