

УДК 541.183; 621.35

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_349-55

¹Павленко В.В. *, ²Бийсенбаев М.А., ³Beguin F.,
²Жандосов Ж.М., ²Мансуров З.А.

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан

² Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан

³ Университет Технологии Познани, г. Познань, Польша
*E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru

Синтез и применение углеродных наноструктурированных материалов в электродах суперконденсаторов

Представлены результаты исследования мезопористых углеродсодержащих материалов, с характерной турбоэстратной структурой углерода и удельной поверхностью 1000-2000 м²/г, полученные методом химической активации растительной клетчатки на основе скорлупы грецкого ореха, скорлупы абрикоса и рисовой шелухи. Данные углеродсодержащие образцы использовались в приготовлении композитных электродных материалов, которые в последующем подвергались электрохимическому тестированию в составе конденсаторов с двойным электрическим слоем. В работе исследована возможность применения полученных материалов в составе композитных электродов суперконденсаторов, максимальная удельная электрическая емкость которых составила 160 Ф/г.

Ключевые слова: скорлупа грецкого ореха; скорлупа абрикоса и рисовой шелухи; суперконденсаторы; химическая активация; удельная поверхность; удельная электрическая емкость; СЭМ; элементный анализ.

¹Павленко В.В., ²Бийсенбаев М.А., ³Beguin F.,
²Жандосов Ж.М., ²Мансуров З.А.

¹Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан Республикасы

²Жану мәселелерінің институты, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

³Познань Технологиялық университеті, Познань қ., Польша

Суперконденсатор электродтарында көмірлі нанокұрылымды материалдарын қолдану және синтездеу

Көміртектің құрылымы турбоэстратты және меншікті беті 1000-2000 м²/г болатын мезопорлы грек жаңғағы, өрік сүйегі мен күріштің қауызы негізінде өсімдік өзегінің химиялық активация әдісімен алынған көміртеқұрамды материалдардың зерттеу нәтижелері көрсетілді. Көміртеқұрамды үлгілердің мәліметтері композитті электродты материалдар жасауда қолданылды.

Кейін олар қос электрлі қабатпен конденсатор құрамында электрохимиялық тестілеуден өткізілді. Жұмыста ең жоғарғы меншікті электрлі сыйымдылығы 160 Ф/г болатын суперконденсатордың композитті электрод құрамында алынған материалдардың қолдану мүмкіндігі зерттелді.

Түйін сөздер: грек жаңғағы; өрік сүйегі мен күріштің қауызы; суперконденсатор; химиялық активация; меншікті бет; меншікті электрлік сыйымдылық; СЭМ; элементті анализ.

¹Pavlenko V.V., ²Bijsenbayev M.A., ³Beguin F., ²Jandosov J.M., ²Mansurov Z.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Almaty, Republic of Kazakhstan

³Poznan University of Technology, Poznan, Poland

Synthesis and application of carbon nanostructured materials as the electrodes of supercapacitors

Results of the study of micro-mesoporous carbonaceous materials with characteristic turbostratic carbon structure and specific surface area of 1000 – 2000 m²/g were shown. These materials were derived by use the method of chemical activation of plant fiber represented by apricot and walnut shells, and also by the rice husk. Derived carbon-containing samples were used to manufacture composite electrode materials, which were subsequently subjected to electrochemical testing in the composition of capacitors with a double electric layer. The possibility of using these electrode materials assembled as a part of composite electrodes of supercapacitors was studied; the maximum specific electric capacity of which amounted to 160 F/g.

Keywords: apricot shells; walnut shells; rice husk supercapacitors; chemical activation; specific surface; specific electric capacity; scanning electron microscopy; elemental analysis.

Введение

Химические источники тока, в которых энергия сохраняется в двойном электрическом слое, представляют собой некий гибрид конденсатора и аккумулятора. Однако, в отличие от указанных электротехнических устройств, суперконденсаторы с двойным электрическим слоем имеют ряд преимуществ. Данные преимущества заключаются в их высокой надежности, неограниченном количестве циклов заряд-разряд (миллионы циклов), при этом соблюдается фактически идеальная обратимость. Также суперконденсаторы имеют очень высокую удельную мощность (~9 кВт/л), время заряда измеряется минутами и даже секундами, ко всему прочему, в них отсутствуют токсичные и дорогостоящие компоненты [1, 2].

Для эффективного использования в суперконденсаторах (КДЭС) активные угли должны удовлетворять следующим требованиям: высокая электропроводность [3], определенный размер пор, который в среднем равен 1 нм [4, 5], наличие определенных поверхностных функ-

циональных групп, которые способны увеличивать электрохимическую емкость суперконденсатора [1,6].

Результаты исследования [7], проведенного с целью получения эффективных углеродных электродных материалов из экологически чистого сырья, определили выбор в качестве исходных материалов растительной клетчатки на основе рисовой шелухи, скорлупы абрикоса и грецкого ореха. Дальнейшие электрохимические исследования [8] показали возможность модификации структуры, состава и свойств исходных материалов для улучшения таких характеристик, как высокая удельная поверхность, химическая стабильность, способность к электрохимической поляризации и пр.

Эксперимент

В данном исследовании методом химической активации рисовой шелухи, абрикосовых косточек и скорлупы грецких орехов были получены активированные угли (АУ) с различной

морфологией и химическим составом. Метод заключался в пропитке рисовой шелухи, либо измельченной фракции (<2 мм) скорлупы грецких орехов или абрикосовых косточек соответствующим объемом ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$).

Для анализа текстурных характеристик полученных углеродных материалов в настоящей работе применялся метод низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции/десорбции на исследуемых образцах были измерены с применением анализатора «ASAP-2400» (фирмы Micromeritics Instrument, Норкросс, Джорджия, США), измерения для изотерм проводились при 77 К в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991.

Морфологию поверхности активированных углей изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа QUANTA 3D 200i (FEI, США), при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Анализ минеральной части образцов проводили с использованием метода рентгено-флуоресцентной спектроскопии на анализаторе «VRA-30», в качестве анода рентгеновской трубки применялся Cr-анод. Содержание углерода и водорода определялось с использованием элементного анализатора «VARIO Elementar III».

Полученные химической активацией растительной клетчатки углеродные материалы были использованы для приготовления композитных электродов с добавлением 10% (от общей массы композитного материала) поливинилиденфторида в качестве связующего агента и 5% ацетиленовой сажи. Экспериментальные конденсаторы

были собраны с использованием тefлоновой системы «Swagelok». Электроды были получены методом прессования (около 100 кг/см^2) полученной смеси в таблетки массой 5-8 мг, имеющие геометрическую площадь поверхности, примерно равную $0,785 \text{ см}^2$. Электрохимические испытания проводились в водном растворе электролита (1М раствор сульфата лития). Целлюлозный волокнистый материал применялся в качестве электронного сепаратора.

Электрохимические испытания проводились на базе прибора VMP-3 «BioLogic». Характеристики полученных активных углей определялись в двухэлектродных электрохимических системах с использованием методов циклической вольтамперометрии при скоростях развертки от 1 до 100 мВс^{-1} , измерения гальваностатических заряд-разрядных характеристик при плотностях тока от 50 до $25,000 \text{ мАг}^{-1}$, а также с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии при анализе частотных характеристик от 0,1 до 100 Гц.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа содержания углерода, водорода, азота и кислорода в полученных образцах показаны в таблице 1. Полученные результаты элементного анализа показали, что основным компонентом в составе образцов, полученных методом химической активации растительной клетчатки на основе скорлупы абрикоса и грецкого ореха, а также рисовой шелухи является углерод; на долю кислорода и других гетероатомов приходится менее 9% (м.д.).

Таблица 1 – Результаты элементного анализа полученных образцов

Элемент, %	C	H	N	O
Образец на основе рисовой шелухи	87,96	1,92	0,26	8,62
Образец на основе скорлупы грецкого ореха	89,53	1,61	0,12	7,75
Образец на основе скорлупы абрикоса	88,5	1,68	0,11	8,6

Снимки СЭМ полученного активного угля на основе грецкого ореха, представленные на рисунке 1 (а, б), демонстрируют наличие пористой

структуры с преимущественным микро-мезопористым распределением пор.

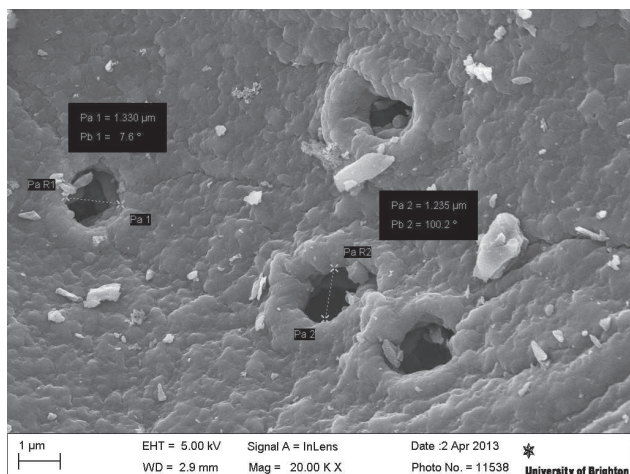


Рисунок 1 а – Снимок СЭМ образца KWS-P-500

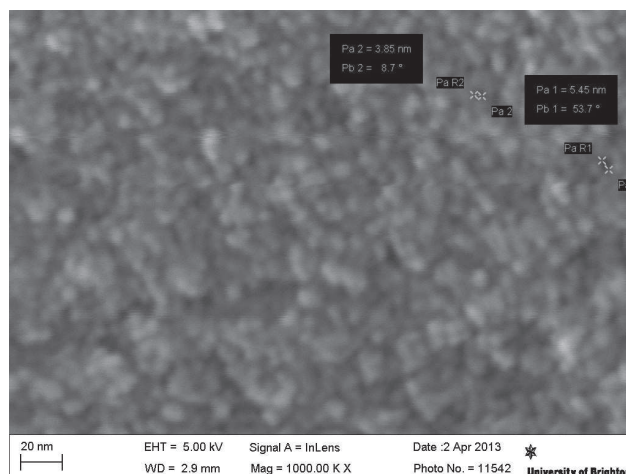


Рисунок 1 б – Снимок СЭМ образца KWS-P-500

Электрохимические свойства углеродсодержащих электродных материалов, полученных из рисовой шелухи (CRH), абрикосовой косточки (AS-P-500) и грецкого ореха (KWS-P-500) были исследованы с использованием двухэлектродных ячеек, в которых токовые электроды попарно объединены с соответствующими им потенциальными. Данная схема подключения электродов означает, что измерительный

прибор вычисляет напряжение, соответствующее разнице напряжений между токовыми электродами.

Рисунок 2 демонстрирует циклические вольтамперограммы, полученные на исследуемых образцах по схеме двухэлектродной ячейки. Регистрируемое напряжение характеризует всю ячейку, то есть свойства и процессы как на обоих электродах, так и в электролите (1 M Li₂SO₄).

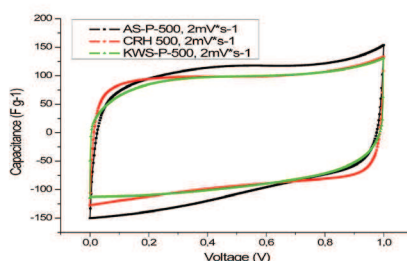


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы полученных суперконденсаторов, скорость развертки 2 мВ/сек

На основании данных, полученных с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, была построена зависимость электрохимической емкости от частоты переменного тока, изображен-

ная на рисунке 3. Изучение экспериментальных данных показало, что максимальной емкостью при низких частотах обладает электродный материал, полученный на основе рисовой шелухи.

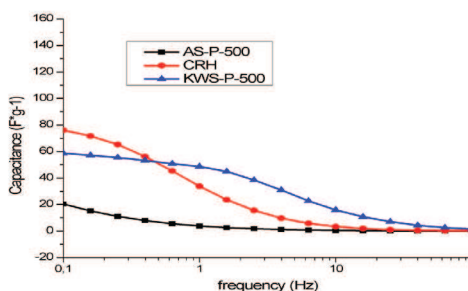


Рисунок 3 – Зависимость изменения электрохимической емкости от частоты переменного тока

Изменение электрохимической емкости в зависимости от величины плотности приложенного электрического тока к электрохимической ячейке суперконденсатора в 1М растворе

Li_2SO_4 , собранной с использованием электродного материала, полученного из активного угля на основе скорлупы грецкого ореха, показано на рисунке 4.

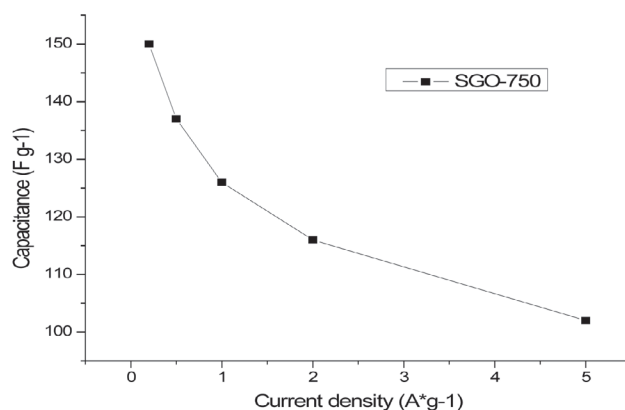


Рисунок 4 – Зависимость изменения емкости суперконденсатора от плотности тока

Результаты анализа цикловольтамперограмм в полученных активных углях показали, что в случае использования электродов, приготовленных из активного угля на основе рисовой шелухи, области окисления и восстановления имеют более

симметричный вид и правильную форму, близкую к прямоугольной. Кривая свидетельствует об отсутствии каких-либо значимых затруднений в процессе распространения (диффузии) электрического заряда в данном материале (рисунок 5).

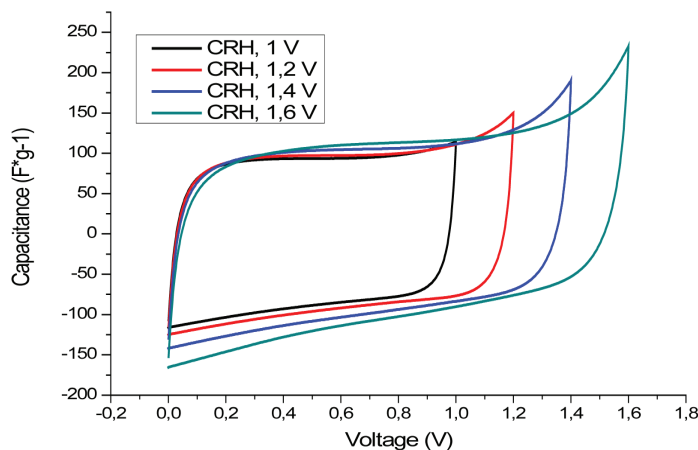


Рисунок 5 – Зависимость удельной емкости от величины потенциала для образца CRH

Однако измеренная величина удельной электрохимической емкости образцов CRH на основе рисовой шелухи существенно ниже той же величины для образцов KWS, полученных на основе грецкого ореха. В таблице 2 представлены результаты исследований текстурных и

электрохимических характеристик, полученных углеродсодержащих образцов на основе растительной клетчатки, с указанием величины электрохимической емкости, удельной поверхности и максимальной температуры, при которой указанные образцы были получены.

Таблица 2 – Результаты измерения текстурных и электрохимических характеристик

Образец конденсатора с двойным электрическим слоем	Температура активации, °С	Удельная поверхность (рассчитанная по методу БЭТ, десорбции N ₂), м ² /г	Электрохимическая емкость (рассчитанная методом анализа данных GCPL), Ф/г
CRH	500	1690	109
AS-P-500	500	2030	112
KWS-P-500	500	1062	82
SGO 600	600	1380	135
SGO 700	700	1241	140
SGO 750	750	1152	150
SGO 800	800	1050	160

Эти результаты определили выбор скорлупы грецкого ореха в качестве основного растительного прекурсора в дальнейших экспериментах, связанных с карбонизацией, активацией и тестированием полученных образцов, получивших название SGO, (цифры в названии образца означают максимальную температуру обработки исходной скорлупы грецкого ореха).

Заключение

Методами карбонизации и активации растительной клетчатки в работе были получены различные активные угли, которые с помощью физико-химических методов исследования и ана-

лиза были охарактеризованы с точки зрения их морфологии, структуры и состава. На основе полученных результатов были сформированы электродные материалы, впоследствии испытанные в составе конденсаторов с двойным электрическим слоем. Полученные электрохимические системы были исследованы с применением различных методов прикладной электрохимии, в работе были показаны некоторые перспективы их прикладного использования. Максимальная измеренная электрическая емкость сформированных суперконденсаторов на основе электродного материала, полученного методом химической активации скорлупы грецкого ореха, составила 160 Ф/г.

Литература

- 1 Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.157. – P.11-27.
- 2 Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. – 674 p. ISBN 978-1-4757-3060-9
- 3 Ra E.J., Raymundo-Pinero E., Lee Y.H., Béguin F. High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper // *Carbon*. – 2009. – Vol.47. – P.2984-2992.
- 4 Raymundo-Pinero E., Kierzek K., Machnikowski J., Béguin F. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes // *Carbon*. – 2006. – Vol.44. – P.2498–2507.
- 5 Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science*. – 2006. – Vol.313. – P.1760-1763.
- 6 Frackowiak E., Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*. – 2001. – Vol.39. – P.937-950.
- 7 Bakenov Zh., Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Bijsenbayev M., Taniguchi I. *Proceedings of the International Meeting for Lithium Batteries*. – Nara, Japan, 2004.
- 8 Pavlenko V.V., Jandosov J.M., Mansurov Z.A. Properties of carbon materials obtained from vegetable biomass for double layer capacitors // *Proceedings of International Conference INESS-2013*. – Astana, 2013. – P.11.

References

- 1 Pandolfo AG, Hollenkamp AF (2006) *J Power Sources* 157:11–27.
- 2 Conway BE (1999) Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA. ISBN 978-1-4757-3060-9
- 3 Ra EJ, Raymundo-Pinero E, Lee YH, Béguin F (2009) *Carbon* 47:2984–2992.
- 4 Raymundo-Pinero E, Kierzek K, Machnikowski J, Béguin F (2006) *Carbon* 44:2498–2507.
- 5 Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL (2006) *Science* 313:1760-1763.
- 6 Frackowiak E, Béguin F (2001) *Carbon* 39:937–950.
- 7 Bakenov Zh, Mansurov ZA, Mansurova RM, Bijsenbayev M, Taniguchi I (2004) *Proceedings of the International Meeting for Lithium Batteries*, Hapa, Japan.
- 8 Pavlenko VV, Jandosov JM, Mansurov ZA Properties of carbon materials obtained from vegetable biomass for double layer capacitors // *Proceedings of International Conference INESS-2013*, Astana, 2013. P.11.