

Коротке повідомлення

Вплив активаційного реагента на параметри електродних матеріалів суперконденсатора

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

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України,
Чернівецьке відділення, вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна*

(Отримано 12.02.2016; у відредагованій формі – 09.06.2016; опубліковано online 21.06.2016)

В роботі отримано та досліджено нанопористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження з різними активаторами – KOH та $ZnCl_2$. Встановленні основні енергоємнісні характеристики матеріалів, питомі ємності отриманих матеріалів з KOH та $ZnCl_2$ активацією складають 205 Ф/г та 138 Ф/г відповідно.

Ключові слова: Суперконденсатор, Питома ємність, Електрод, Нанопористий вуглець, Рослинна сировина, Хімічна активація.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02052](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02052)

PACS numbers: 62.23.Pq, 63.22.Gh

1. ВСТУП

Активованій нанопористий вуглець широко використовується в промисловому масштабі в якості електродних матеріалів в суперконденсаторах (СК) із-за своєї великої площі внутрішньої поверхні та електрохімічної стабільності параметрів [1]. Попит на вуглець зростає, але широке використання суперконденсаторів обмежується великою вартістю електродного матеріалу (нанопористого вуглецю). Тому, в даний час є актуальною проблемою пошук електродного матеріалу для суперконденсаторів, який був би дешевий, а енергоємнісні характеристики матеріалу лежали в межах вже існуючих марок дорожчого вуглецю. Така проблема може бути вирішена використанням активованого нанопористого вуглецю з органічної сировини рослинного походження [2]. Рослинна сировина є широкодоступною, природно відтворюваною, різноманітною та дешевою. Крім цього, використання даної сировини в таких цілях може вирішити проблеми утилізації відходів в сільському господарстві та на виробничих підприємствах.

Багато досліджень були проведені на таких типах сировини: кісточка вишні [3], абрикосові кісточки [4], оливкові кісточки [5], кукурудзяні рильця [6], шкарлупа соняшнику [7] та інші.

Активованій вуглець отримується в два етапи: 1) етап карбонізації; 2) етап активації. Активація проводиться при високій температурі активаційним агентом (KOH, $ZnCl_2$) [8].

Ціль даної роботи заключається в порівнянні енергоємнісних характеристик отриманого активованого нанопористого вуглецю з органічної сировини рослинного походження (стебла кукурудзи) з KOH та $ZnCl_2$ активацією.

2. МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Вихідною сировиною в роботі є стебла кукурудзи, які перед початком карбонізації промивали в дистильованій воді 5-6 раз для розчинення та видалення домішок та просушували в сушильній камері при

80 °C протягом 5 год.

Після чого просушений матеріал піддавали процесу карбонізації. Процес карбонізації проводили при температурі 650 °C. Для цього вихідну сировину поміщали в реторту, підключали до відкачуваної системи та відкачували до залишкового тиску $1\text{-}2\cdot 10^{-1}$ мм. рт. ст і поміщали в попередньо нагріту до робочої температури 650 °C трубчасту піч і витримували протягом 60 хв не відключаючи від відкачуваної системи. Після закінчення карбонізації реторту з матеріалом виймали з печі та герметизували і залишали охолоджуватись до температури навколишнього середовища. Далі, після охолодження, карбонізований матеріал промивали в дистильованій воді та просушували до постійної маси в сушильній камері при температурі 80-90 °C.

Активацію отриманого карбонізованого матеріалу проводили з різними активаторами ($ZnCl_2$, KOH) при високій температурі (850-950 °C).

Активація в KOH. Карбонізований вуглець просочували в 30 % водному розчині KOH та поміщали в реторту, яку підключали до відкачуваної системи. Потім вакуумовану реторту з матеріалом поміщали в нагріту до робочої температури 850 °C трубчасту піч та витримували там 40 хв не відключаючи відкачуваної системи. Після активації реторту герметизували та залишали охолоджуватись до температури навколишнього середовища. Після чого з отриманого матеріалу збирали дослідний макет СК, який досліджували на енергоємнісні характеристики.

Активація $ZnCl_2$. Карбонізований матеріал просочували в $ZnCl_2$ та поміщали в реторту, яку підключали до відкачуваної системи. Потім вакуумовану реторту з матеріалом поміщали в нагріту до робочої температури 850-900 °C трубчасту піч та витримували там 60 хв не відключаючи відкачуваної системи. Після активації реторту герметизували та залишали охолоджуватись до температури навколишнього середовища. З отриманого матеріалу збирався дослідний макет СК, який досліджувався на аналогічні, з матеріалом KOH-активації, енергоємнісні характеристики.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні макети СК збиралися в розбірному макеті з наважкою маси одного електроду 20 мг з досліджуваних матеріалів без струмопровідних добавок і зв'язуючого та водним 30 % розчином КОН електроліту.

Циклювання зразків проводились на установці „Series 2000 Battery Test System” фірми Maccor в режимі постійного струму. Заряд-розрядні криві представлені на рис. 1.

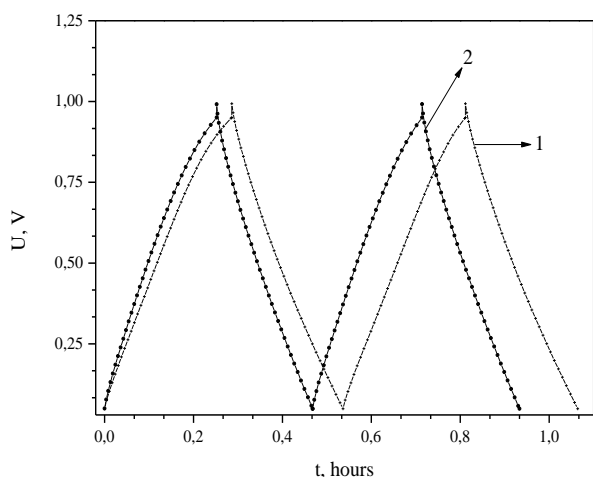


Рис. 1 – Циклювання зразків СК при постійному струмі 0,002 А для активованих вуглецевих матеріалів з КОН активатором (1) та $ZnCl_2$ активатором (2)

Кулонівська ефективність складає для матеріалу з $ZnCl_2$ та КОН активатором 0,98 та 0,96 відповідно.

На рис. 2 показані криві зміни ємності від струму розряду, в режимі $I_s = I_p = \text{const}$.

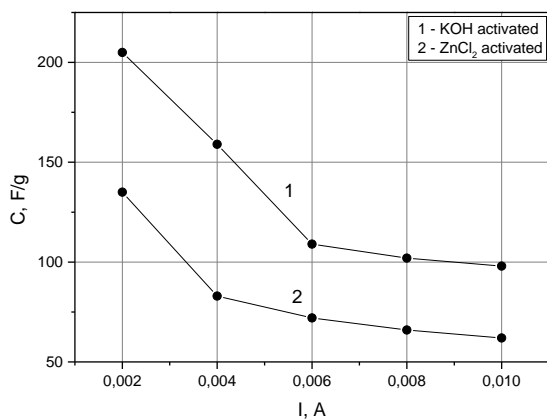


Рис. 2 – Залежності питомої ємності вуглецевих матеріалів при різних струмах $I_s = I_p = \text{const}$

- 1) з КОН активатор;
- 2) з $ZnCl_2$ активатор.

Були проведені дослідження залежностей часу розряду СК від опору навантаження (рис. 3) при 5, 10, 25, 50 Ом.

Також проведені дослідження циклічних вольтамперних характеристик (рис. 4) на яких відсутні хвилеподібні зміни та пікові викиди, що свідчить про відсутність, в обох досліджуваних матеріалах,

активних домішок та фарадеевських процесів при заряді та розряді.

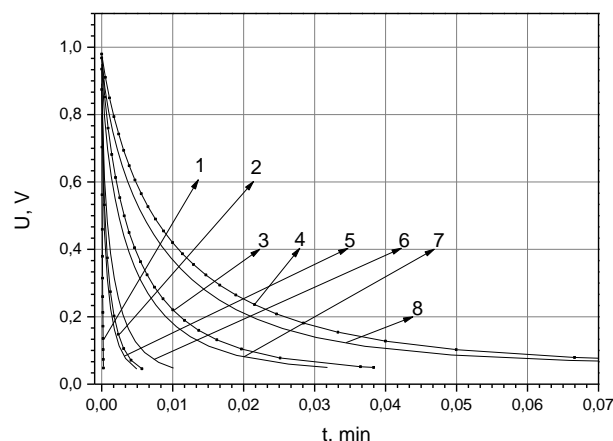


Рис. 3 – Залежність часу розряду СК від опору навантаження для активованих вуглецевих матеріалів з КОН активатором (1, 2, 3, 4) та $ZnCl_2$ активатором (5, 6, 7, 8): 1, 5 – $R = 5$ Ом; 2, 6 – $R = 10$ Ом; 3, 7 – $R = 25$ Ом; 4, 8 – $R = 50$ Ом

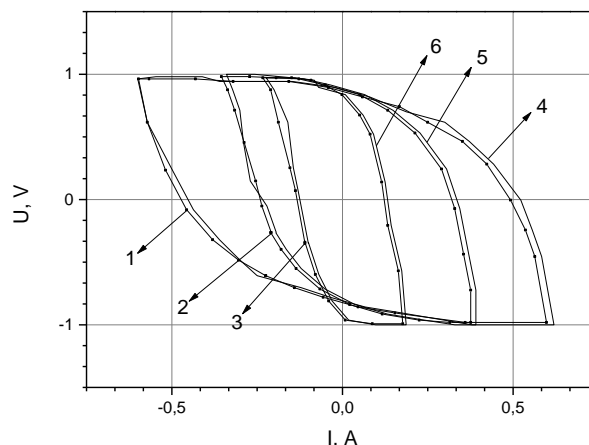


Рис. 4 – Вольтамперні характеристики досліджуваних матеріалів в макетах СК при різних швидкостях розгортки напруги: 4, 1 – 10 мВ/с; 5, 2 – 5 мВ/с; 6, 3 – 2 мВ/с для активованих матеріалів з КОН активатором (4, 5, 6) та $ZnCl_2$ активатором (1, 2, 3)

4. ВИСНОВОК

Отриманий нанопористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження (стебла кукурудзи) має більш високу питому ємність з КОН активатором ніж з $ZnCl_2$, але в обох випадках в режимах роботи СК на основі цього матеріалу не протікають фарадеевські та хімічні процеси, а накопичення заряду відбувається за рахунок утворення подвійного електричного шару Гельмгольца.

Проведені дослідження макетних зразків з отриманого нанопористого вуглецевого матеріалу з стебла кукурудзи при КОН та $ZnCl_2$ активаціях з 30 % водним розчином електроліту КОН вказують, що даний матеріал може бути використаний в якості електродних матеріалів в суперконденсаторах.

Питома ємність отриманих матеріалів складає: з КОН активацією 205 Ф/г та з $ZnCl_2$ активацією – 138 Ф/г.

Effect of Activated Reagent to the Parameters of Electrical Materials Supercapacitor

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

*Institute of Materials Science. IM Frantsevich National Academy of Sciences of Ukraine,
Chernivtsi Department 5, Irene Wilde St., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

In this work the production and investigation of nano-porous carbon material from organic raw materials of plant origin with different promoters – KOH and ZnCl₂. The basic energy capacitive characteristics of materials, the specific capacity of the materials obtained with KOH and ZnCl₂ activation is 205 F/g and 138 F/g, respectively.

Keywords: Supercapacitors, The specific capacitance, Electrode, Nanoporous carbon, Feedstock, Chemical activation.

Влияние активированного реагента на параметры электрических материалов суперконденсатора

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

*Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины,
Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

В работе получен и исследован нанопористый углеродный материал из органического сырья растительного происхождения с различными активаторами – KOH и ZnCl₂. Установлены основные энергетические характеристики материалов, удельные емкости полученных материалов с KOH и ZnCl₂ активацией составляют 205 Ф/г и 138 Ф/г соответственно.

Ключевые слова: Суперконденсатор, Удельная емкость, Электрод, Нанопористый углерод, Растительное сырье, Химическая активация.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Е Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* (N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publ.: 1999).
2. З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, В.М. Боднаршек, Н.С. Юрценюк, *Матеріали XII Міжнародної конференції фізика і технологія тонких плівок і наносистем МКФТТПН-ХІІ* 2, 335 (Івано-Франківськ: 2009) (Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.M. Bodnarashek, N.S. Yurtsenyuk, *Materialy XII Mizhnarodnoi konferentsiyi fizyka i tekhnolohiya tonkykh plivok i nanosystem MKFTTPN-XII* 2, 335 (Ivano-Frankivsk: 2009)).
3. V.V. Kulish, A.C. Melnyk. Pat. US 6,653,640 B2, USA, publ. 25.11.2003.
4. D. Angin, *Fuel* 115, 804 (2014).
5. Ç. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarhoğlu, L. Artok, Ç. Sarıcı, *Microporous Mesoporous Mater.* 88, 126 (2006).
6. M. Martinez, M. Torres, C. Guzman, D. Maestri, *Industrial Crops and Products* 23, 23 (2006).
7. В.А. Бухаров, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, С.П. Юрценюк, *Электрохимическая энергетика* 8 № 2, 111 (2008) (V.A. Zakharov, A.D. Koval', V.V. Netyaga, S.P. Yurtsenyuk, *Elektrokhimicheskaya energetika* 8 No 2, 111 (2008)).
8. Xiao Li, Wei Xing, Shuping Zhuo, Jin Zhou, Feng Li, Shi-Zhang Qiao, Gao-Qing Lu, *Bioresource Technol.* 102, 1118 (2011).
9. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.A. Buharov, A.I. Savchuk, *E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting* (Nice: France: 2006).