

## Пористий вуглецевий матеріал з рослинної сировини як поляризаційна складова електродів суперконденсаторів

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*

(Одержано 04.02.2015; опубліковано online 10.06.2015)

В роботі проведено поетапну активаційну технологію отримання нанопористого вуглецевого матеріалу з рослинної сировини органічного походження, яка дозволяє збільшити питому ємність активованого вуглецю на 35-40 %. Дослідженні та встановлені основні характеристики вуглецевих матеріалів та отриманий матеріал з рослинної сировини з питомою ємністю 200 Ф/г.

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

PACS numbers: 62.23.Pq, 63.22.Gh

### 1. ВСТУП

Як відомо [1-3] активні вуглецеві матеріали, що використовуються в якості електродного компоненту в суперконденсаторах (СК) володіють великою розвинутою поверхнею, що складається в загальному з поверхонь мікро-, мезо- та макропор. Встановлено також [4], що внесок в накопичування заряду в СК роблять лише мезо- та макропори. Мікропори, розміри яких не перевищують приблизно 2 нм, не приймають участі у створенні подвійного електричного шару і, як наслідок, не роблять внеску в ємність СК. Карбонізовані матеріали із штучних чи природних вихідних матеріалів володіють незначною кількістю мезопор, тому з метою створення достатньої кількості мезопор проводять їх активацію. Однак, в залежності від технологічного процесу активації та активаційного середовища залежить також гідрофільність матеріалу, яка є необхідною умовою створення подвійного електричного шару в системі мезопор. Крім того, отримання карбонізованого матеріалу із штучних вихідних матеріалів значно впливає також на зростання комерційної вартості СК. Тому отримання ефективного і недорогого електродного матеріалу є важливою проблемою.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТ І РЕЗУЛЬТАТИ

Нами проведена робота по розробці технології отримання електродного матеріалу для СК з доступної та дешевої рослинної сировини (шкурки банана). Використовували кількість рослинної сировини просушували в муфельній печі на повітрі при температурі 90 °С на протязі 3 год. [5]. Промивали в дистильованій воді, фільтрували і просушували на повітрі при температурі ~ 200 °С на протязі 30-40 хв. Потім завантажували в реторту та відкачували до залишкового тиску 1-2·10<sup>-1</sup> мм.рт.ст, після того вакуумовану реторту від'єднували від відкачної системи і проводили напуск кисню із розрахунку 2 + 3 % (об'єм) від насипного об'єму оброблюваного матеріалу. Потім реторту поміщали у попередньо нагріту до температури ~ 650 °С піч, і проводили різке нагрівання. Витримували при вказаній температурі різні проміжки часу, від 10 хв. до 1,5 год. Для кожного окремого експерименту свій проміжок часу. Після витримки реторту виймали з печі і піддавали природному охо-

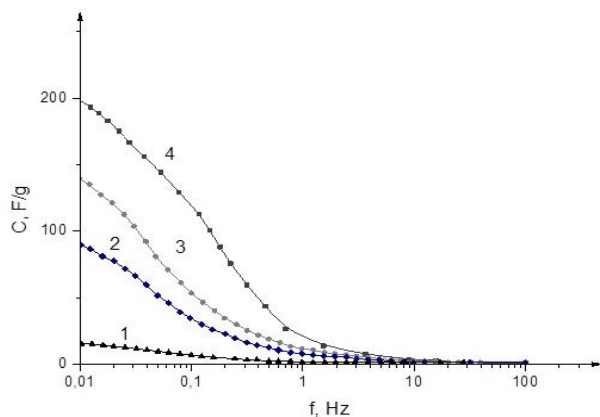
лодженню на повітрі. Контроль якості карбонізації проводили по вимірюванню питомого опору карбонізованого матеріалу, за методом середньостатистичного значення із десяти вимірів. Як показали результати досліджень оптимальний час карбонізації складає ~ 40-50 хв. Такий висновок зробили на основі того, що при більших значеннях часу карбонізації питомий опір суттєво не змінювався. Якісна зміна амплітуди резонансної кривої ЕПР на зразках отриманого карбонізованого матеріалу добре корелює зі зміною їх питомої провідності, що також може служити підтвердженням глибини карбонізації. Питома ємність матеріалу карбонізованого при оптимальних умовах, що вимірювалася на макетних зразках СК з водним розчином електроліту- КОН 30 %, не перевищувала 15-20 Ф/г в розрахунку на масу активного матеріалу. Це може служити доказом, що отриманий карбонізований матеріал має незначну кількість мезопор, або про достатню високу його гідрофобність. Тому для покращення характеристик матеріалу, необхідних для його використання в СК, проводилась його активація. Процес активації проводився при температурі 900 °С в парах води та в лужному середовищі. Як показали дослідження активація в парах води призводить до збільшення питомої ємності до 60-90 Ф/г, а розроблена нами активація у лужному середовищі – до 130-140 Ф/г в розрахунку на активний матеріал [6]. Причому, при даному способі активації значно покращувалася гідрофільність отриманого матеріалу.

Виходячи з того, що активацію проводили при постійній відкачці до залишкового тиску ~ 50-70 Па та тривалому нагріванні до температури 900-950 °С, слід очікувати, що частина активатора може бути використана не ефективно, проводили процес активації в чотири етапи. Після кожного процесу активації матеріал охолоджували до кімнатної температури, потім знову змочували водним розчином активатора (лугу) і проводили активацію при постійній відкачці об'єму активаційної реторти на протязі 40 хв. При даних умовах вже після третього етапу активації зростання питомої ємності матеріалу не відбувалась. Збільшення тривалості першого етапу активації до 4 год не дало суттєвої зміни  $C_{\text{пит}}$ . Тобто, можна зробити висновок, що кількаразова активація приз-

водить до збільшення ефективної внутрішньої робочої поверхні пористого вуглецю. Це відбувається за рахунок поетапного зменшення кількості мікропор та зростання кількості мезопор [7].

Визначення питомої ємності досліджуваного матеріалу проводилась на макетних зразках СК із водним розчином електроліту (30 % розчин КОН). Електроди виготовлялися без зв'язуючого матеріалу та електропровідної добавки. Циклювання заряд-розряд проводилися у режимі постійного струму ( $I_{зар} = 10$  мА,  $I_{роз} = 10$  мА). Вага активного матеріалу кожного електроду складала 0,14-0,15 г. Ємність досліджуваних зразків СК, виготовлених із матеріалу активованому у лужному середовищі складала в середньому 20 Ф, а внутрішній опір коливався в межах від 0,2 до 0,4 Ом, при площі електроду 3,8 см<sup>2</sup>.

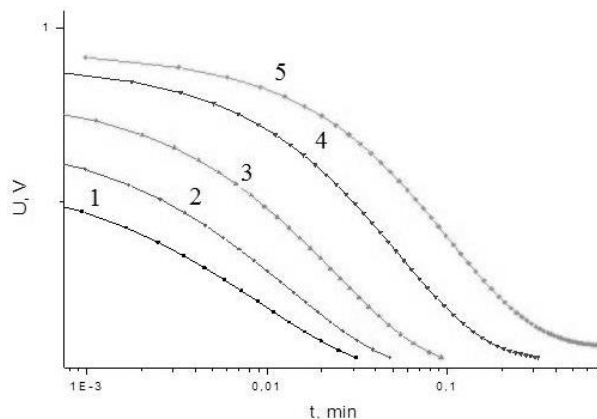
Були також досліджені частотні характеристики питомої ємності для СК на основі карбонізованого, активованого у парах води та активованого у лужному середовищі матеріалів. Дані такого дослідження наведені на рис. 1.



**Рис. 1** – Частотні залежності питомої ємності для отриманих електродних матеріалів: 1 – після карбонізації; 2 – після активації у парах води; 3 – після активації у лужному середовищі

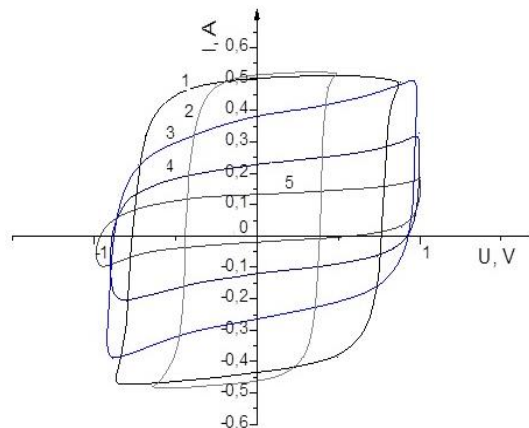
З наведеного рисунку видно, що максимальне значення питомої ємності спостерігалось при значенні частот близьких до нуля. Так при частоті 0,01 Гц спостерігалися значення, які мало відрізняються від отриманих при розряді на постійному струмі. При подальшому збільшенні частоти питома ємність різко зменшувалася [8]. З чого можна зробити висновок, що отриманий вуглецевий матеріал може бути ефективно використаний в СК, які працюють в режимі накопичування заряду, на частотах < 0,01 Гц.

Щодо максимальної величини питомої ємності то вона складала ~ 20 Ф/г для карбонізованого матеріалу (КР) (крива 1); ~ 90 Ф/г для активованого у парах води (крива 2); 140 Ф/г для матеріалу активованого у лужному середовищі (крива 3 на рис. 1). Також були досліджені часові діаграми напруги при розряді на постійне навантаження для макетних зразків СК, виготовлених з матеріалу отриманого після трьохразової активації у лужному середовищі [9]. Дані дослідження СК, який мав ємність 20 Ф, внутрішній опір 0,2 Ом та по 0,12 г активного матеріалу в кожному електроді, наведені на рис. 2.



**Рис. 2** – Залежність часу розряду зразка від опору навантаження: 1 –  $R = 3$  Ом; 2 –  $R = 5$  Ом; 3 –  $R = 10$  Ом; 4 –  $R = 25$  Ом; 5 –  $R = 50$  Ом

В якості навантаження були обрані опори значенням 3, 5, 10, 25, 50 Ом. Розряд здійснювався від початкової напруги 1,0 до 0,3 В, на установці „Series 2000 Battery Test System” фірми „Maccor”.



**Рис. 3** – Циклічні вольтамперограми для активованого вуглецю, при різних швидкостях сканування: 1 – 2 мВ/с; 2 – 5 мВ/с; 3 – 10 мВ/с; 4 – 20 мВ/с; 5 – 50 мВ/с

На представлених на рис. 3 вольтамперних характеристиках СК не спостерігається хвилеподібних викидів, що свідчить про відсутність в електродному матеріалі домішок, а відсутність піків, як при додатній, так і при від'ємній поляризації вказує на те, що в СК в процесі заряд-розряду не протікають фарадєвські процеси.

### 3. ВИСНОВОК

Розроблена технологія активації карбонізованого з рослинної сировини (шкірки банана) вуглецевого матеріалу з ефективним значенням питомої ємності до 200 Ф/г та проведено дослідження частотних залежностей його питомої ємності в водному розчині лужного електроліту (30 % розчин КОН). Встановлено, що трьохразова активація в лужному середовищі приводить до зростання питомої ємності на 35-40 %. Отримані результати свідчать про те, що пористий вуглецевий матеріал, отриманий з рослинної сировини (шкірки банана) може бути ефективно використаний в якості поляризаційної складової електродів СК.

## The Porous Carbon Material of Plant Feedstock as Polarization Component of the Electrodes of Supercapacitors

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

*Institute of Materials Science. I.M. Frantsevich National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Irene Wilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

This article is devoted to gradual activation technology of obtaining of nanoporous carbon material of organic feedstock of plant origin which increases specific capacity of activated carbon by 35-40 %. The main characteristics of carbonic materials were studied and established, material of plant feedstock of specific capacity of 200 F/g was obtained.

**Keywords:** Supercapacitors, Specific capacitance, Electrode, Nanoporous carbon, Plant feedstock.

## Пористый углеродный материал из растительного сырья как поляризационная составляющая электродов суперконденсаторов

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 проведено поэтапную активационную технологию получения нанопористого углеродного материала из растительного сырья органического происхождения, которая позволяет увеличить удельную емкость активированного углерода на 35-40 %. Исследованы и установлены основные характеристики углеродных материалов и полученный материал с растительного сырья с удельной емкостью 200 Ф/г.

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

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Q. Deyang, *J. Power Source*. **109**, 403 (2002).
2. О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов, *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева XLVIII* № 3, 89 (2004) (O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov, *Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendelejeva XLVIII* No 3, 89 (2004)).
3. М.Е. Компан, С.Л. Кулаков, К.С. Кулаков, В.Л. Туманов, *Альтернативная энергетика и экология (IJAEE)* № 10, 175 (2008) (M.Ye. Kompan, S.L. Kulakov, K.S. Kulakov, V.L. Tumanov, *Al'ternativnaya energetika i ekologiya (IJAEE)* No 10, 175 (2008)).
4. S. Arepalli, H. Fireman, C. Huffman, P. Moloney, P. Nikolaev, L. Yowell, C.D. Higgins, K. Kim, P.A. Kohl, S.P. Turano, W.J. Ready, *J. Mater.* **57**, 26 (2005).
5. Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, et. al, *E-MRS IUMRS ISEM 2006 Spring Meeting* (Nice: France: 2006).
6. В.А. Бухаров, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, С.П. Юрценюк, *Электрохимическая энергетика* **8** № 2, 111 (2008) (V.A. Bukharov, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, S.P. Yurtsenyuk, *Elektrokhimicheskaya energetika* **8** No 2, 111 (2008)).
7. З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, В.М. Боднаршак, Н.С. Юрценюк, *Матеріали XII Міжнародної конференції фізика і технологія тонких плівок і наносистем року* (Івано-Франківськ: Україна: 2009) (Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, V.M. Bodnarashek, N.S. Yurtsenyuk, *Materialy KHII Mizhnarodnoyi konferentsiyi fizyka i tekhnolohiya tonkykh plivok i nanosystem roku* (Ivano-Frankivs'k: Ukrayina: 2009)).
8. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen, Lin Xu, *Nanotechnology* **16** No 8, 1192 (2005).
9. З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, *Сб. актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ -2005)*, 329 (2005) (Z.D. Kovalyuk, S.P. Yurtsenyuk, *Sb. aktual'ne problemy fiziki tverdogo tela (FTT -2005)*, 329 (2005)).