УДК 544.65

Определение истинной емкости пористых углеродных материалов, полученных с использованием щавелевой кислоты

А.Н. Воропай[1,2], И.Ю. Лебедев[1], А.Д. Кисина[1], Е.С. Осетров[2]

[1]Государственный университет “Дубна”, г. Дубна (Россия)

[2]АО “МПОТК “ТЕХНОКОМПЛЕКТ”, г. Дубна (Россия)

E-mail: voropay@uni-dubna.ru

Аннотация. Ввиду растущего спроса на электроэнергию все более актуальным становится вопрос повышения качества энергоснабжения. Для этих целей используются различные системы бесперебойного питания, совмещенные с аккумуляторными батареями. Однако, аккумуляторы не подходят для выравнивания пиков и провалов напряжения с временами несколько минут, т.к. такой нестабильный режим сильно вредит батареи. Альтернативой могут выступать суперконденсаторы, для производства которых используется на сегодняшний день пористый углерод. Получение данного материала проводится в классической схеме с использованием щелочи в качестве активатора. В данной работе сравнивали углерод, полученный с использованием щелочи и щавелевой кислоты в качестве активатора. В результате работы установлено, что активация щелочью и щавелевой кислотой повышает емкость материала почти в 3 раза с 22 до 60 Ф/г.

Ключевые слова: суперконденсаторы, пористый углерод, аппроксимация, щавелевая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы на сегодняшний день занимают промежуточное положение между аккумуляторами и конденсаторами (рисунок 1) [1] и применяются преимущественно в качестве импульсных источников питания или

в системах, где генерация и потребление нестабильны, например в интернет вещах [2].

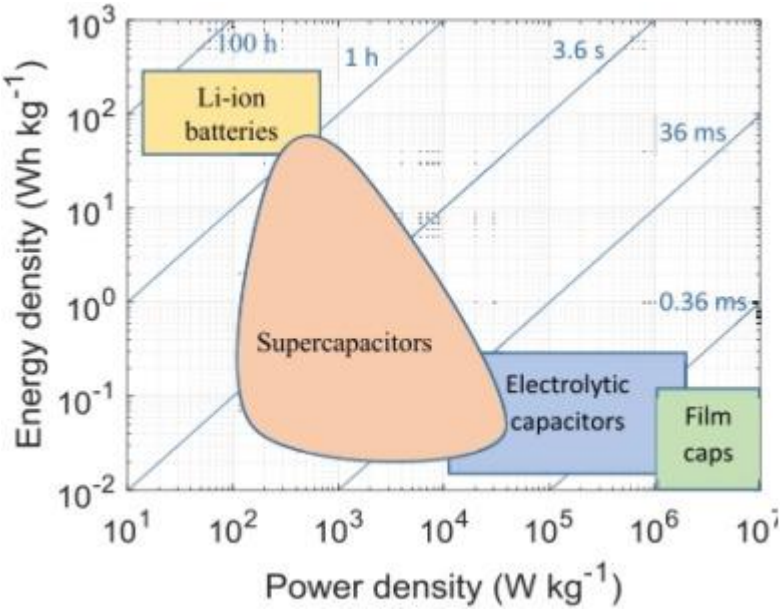

Рисунок 1 - Диаграмма Рагона [1]

На сегодняшний день в области получения материалов достигнут большой прогресс, особенно в области углеродных материалов [3-5]. Суперконденсатор представляет собой два пористых электрода, которые разделены между собой сепаратором и погружены в электролит. В качестве электродов в суперконденсаторах можно использовать алюминиевую фольгу с нанесенным слоем пористого углерода. Углеродные материалы являются наиболее часто используемыми электродными материалами для суперконденсаторов из-за их высокой удельной поверхности, хорошей механической и химической стабильностью и высокой электропроводности. К таким материалам относятся углеродные нанотрубки [6-8], графен [9-10], углеродный аэрогель [11-12], карбидный уголь [13-14] и активированный уголь [15].

Известно, что в углеродных электродных материалах макропоры можно использовать в качестве областей хранения ионов электролита, уменьшая расстояние диффузии ионов электролита до внутренней поверхности

электродного материала. Мезопоры могут эффективно сократить путь передачи ионов электролита.

Производство активированного угля включает в себя две основные стадии, карбонизация богатого углеродом прекурсора и активация полученного карбонизата. При карбонизации большая часть неуглеродных элементов устраняется. Остаточные атомы углерода группируются в листы ароматических кольцевых систем, часто изогнутых, взаимное расположение который является нерегулярным, оставляя свободные промежутки, которые могут заполняться или блокироваться неорганизованным углеродом, что приводит к закупориванию пор. Цель активации заключается в увеличении этой пористой структуры.

Несмотря на превосходные электрохимические свойства вышеперечисленных углеродных материалов, активированный уголь в настоящее время является наиболее часто используемым углеродным электродным материалом для суперконденсаторов в связи с простотой его получения и, как следствие, низкой стоимостью.

В работе института химии и химической технологии СО РАН карбонизацию образцов опилок осины проводили в трубчатой печи в токе аргона. Нагрев проходил со скоростью 10 град/мин до конечной температуры в диапазоне от 400 до 800 °С с выдерживанием 30 мин. Получаемый карбонизат промывали дистиллированной водой при температуре 60°С в течение 1.5 ч [16].

В работе Ноттингемского университета в Малайзии ученые получали активированный уголь из скорлупы кокосового ореха [17] методом гидротермальной карбонизации. Исходные материалы, промытые деионизированной водой, сушили при 110°С в течение 24 часов. Затем он измельчался на мелкие кусочки и измельчали в порошок. После этого 6 г порошка скорлупы кокосового ореха и 150 мл дистиллированной воды помещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 250 мл. Автоклав герметизировали и нагревали до 180°С в течение 12 часов со скоростью

нагрева 5°C/мин, а затем охлаждали до условий окружающей среды. Синтезированный карбонизат сушили при 90°C в течение ночи.

Для активации используют либо химическую, либо физическую активацию. Принцип физической (парогазовой) активации [18] заключается в том, что в процессе активации газ-окислитель проникает в первичную пористую структуру, где при высокой температуре (700 – 1000 ºC) происходит выгорание части материала. Тем самым происходит увеличение объема пор. Наиболее часто в качестве газа-окислителя используют водяной пар, воздух и диоксид углерода. Все они способствуют увеличению удельной поверхности, но по-разному влияют на размер пор. Варьируя температуру и время активации можно регулировать пористость материала. Главным преимуществом физической активации является низкая стоимость активатора в сравнении с химической активацией. Принцип химической активации заключается в смешивании химического активатора с карбонизатом и дальнейшим пиролизом полученной смеси при высокой температуре в инертной атмосфере. Наиболее распространенным и эффективным химическим активатором является гидроксид калия. Также в качестве активатора используют некоторые кислоты (H_3PO_4, HNO_3) и соли ($ZnCl_2$, $KHCO_3$, K_2CO_3). Карбонизат пропитывают растворами данных веществ, если пропитывают солями и щелочью смесь предварительно высушивают, после чего подвергают термической обработке. В случае активацией солями при высокой температуре выделяется газ-окислитель, который окисляется первичную пористую структуру, вытравливания поры. В случае щелочной активации происходит множества реакций: расщепление связей C-C и C-O, реакции дегидрирования, окислительно-восстановительные реакции, реакции конденсации и другие [19]. Все это способствует образованию пористой структуры, но каждый активатор вносит различный вклад. Основными преимуществами химической активации перед физической является более низкая температура реакции активации, более развитая пористая структура и

больший выход. Главным же минусом является высокая стоимость в сравнении с физической активацией.

Химическая активация дает более высокую площадь поверхности, однако требуется стадия отмывки после этого. В данной работе синтез материала проводился с использованием прекурсора щавелевой кислоты, которая в процессе активации распадается. Это либо позволит сократить количество щелочи, либо позволит от нее отойти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

Образцы пористого углерода получали методом карбонизации с последующей химической активацией. Первым шагом проводилась карбонизацию целлюлозосодержащего сырья, а именно сосновых древесных опилок. Для этого керамические тигли заполнялись опилками и дополнительно герметизировали алюминиевой фольгой. Затем тигли выдерживали в муфельной печи 3 часа при температуре 500℃. Полученный карбонизат измельчался и просеивался через сито 100 мкм перед химической активацией. Активацию проводили с использованием классического метода с применением гидроксида калия [20] и нового метода с использованием щавелевой кислоты, а также использовался промежуточный путь, где образец активировался и щелочью и щавелевой кислотой одновременно. Навески для активации представлены в таблице 1. Активация проводилась следующим образом, сначала образцы помещались печь в герметичных тиглях и нагревались до 190 ºС и выдерживали при этой температуре 2 часа, затем нагревались до 450 ºС и выдерживали при этой температуре 2 часа, затем нагревались до 700 ºС и выдерживали при этой температуре 4 часа. Скорость нагрева везде постоянная и составляла 200 ºС/час. После образцы вынимались из печи и остывали при комнатной температуре.

Полученный пористый углеродный матераиал (ПУМ) промывался от остатков щелочи до нейтральной pH и высушивалась в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 120 ℃.

Таблица 1. Соотношение активатора и карбонизата

Название	**Масса KOH**	**Масса C2H2O4**	**Масса карбонизата**
ПУМ-1	20.1 г	0 г	9.9 г
ПУМ-2	20.2 г	19.9 г	10.0 г
ПУМ-3	0 г	20.0 г	10.0 г

Электрохимические испытания

Электрохимические испытания проводились в 2-х электродной ячейке типа Swealoc [21-23] в гальваностатическом режиме на потенциостате Elins P20X8 при токе 5-20 мА. Диапазон напряжений от 0.0 до 2.5 В. В качестве электролита использовался 1М раствор TEABF4 в ацетонитриле. В качестве мембраны использовался сепаратор Cellgard 35 (GelonLib, Китай).

Циклическая вольтамперометрия проводилась в диапазоне от -2 до 2 В со скоростью сканирования 20 мВ/с.

Электроды для ячейки изготавливались следующим образом. Углеродный материал смешивался с электропроводящей добавкой С45 и раствором связующего SBR (GelonLib, Китай). Состав электрода следующий: 85 % пористого углерода, 5 % электропроводящей добавки и 10 % связующего. Перед сборкой ячейки электроды прессовали при давлении 1.6 т.с./см^2. Диаметр таблеток 11 мм. Масса таблеток составляла 35-37 мг.

Расчет емкости проводился согласно работе [24] по следующей формуле:

$$C = 2\frac{I\Delta t}{\Delta Um} \quad (1)$$

Где C - это удельная емкость Ф/г; Δt - это время разряда или заряда; I - это ток при котором происходит измерение; ΔU - изменение напряжения при разряде или заряде, m - масса активного материала в электроде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 а-в представлены кривые заряда разряда образцов при различном токе. Видно, что при повышении тока емкость снижается. Данный эффект наблюдается во многих работах [25-29], однако описание этой зависимости не приводится, но в работе [30] явно наблюдается близкая к линейной зависимость при логарифмических координатах плотности тока. Также циклическая вольтамперометрия образцов (рисунок 2г) не демонстрирует фарадеевских процессов на поверхности электродов, что говорит в пользу их стабильности.

Для того, чтобы определить какими уравнениями корректно аппроксимировать кривые зависимости удельной емкости от плотности тока были проведены дополнительные испытания коммерческого суперконденсатора в гальваностатическом режиме при токах от 20 до 2000 мА в диапазоне от 0 до 3 В. На рис. 3 представлены кривые зависимости емкости от плотности тока и результаты аппроксимации различными экспоненциальными зависимостями, соответствующими уравнению (2).

$$C(j) = C_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i e^{jk_i} \quad (2)$$

Однако, мы полагаем, что в уравнении (2) n не более 3. Из данных аппроксимации мы получаем, что при разных n значения емкости при j=5: C=4.93 Ф при n=1, C=5.16 Ф при n=2, C=5.43 Ф при n=3. Реальное значение емкости при токе 5 мА равно 5.21 Ф, что ближе всего к значению полученному при n=2. Таким образом, наиболее приемлемым вариантом для описания зависимости удельной емкости от плотности тока (или просто тока) является 2-е экспоненциальное

затухание. Почему важно понимать эту зависимость, потому что из-за того, что пробоподготовка сильно влияет на определение емкости материала (ввиду разной плотности таблеток или низкой проводимости электродов) и это может занижать истинную емкость, которая определяется при нивелировании всех негативных процессов, а именно при токе равном нулю. Но такое исследование провести невозможно, а снять спектры импеданса не всегда возможно, поэтому в данной работе предлагается новый подход к определению емкости методом аппроксимации зависимости емкости от плотности тока.

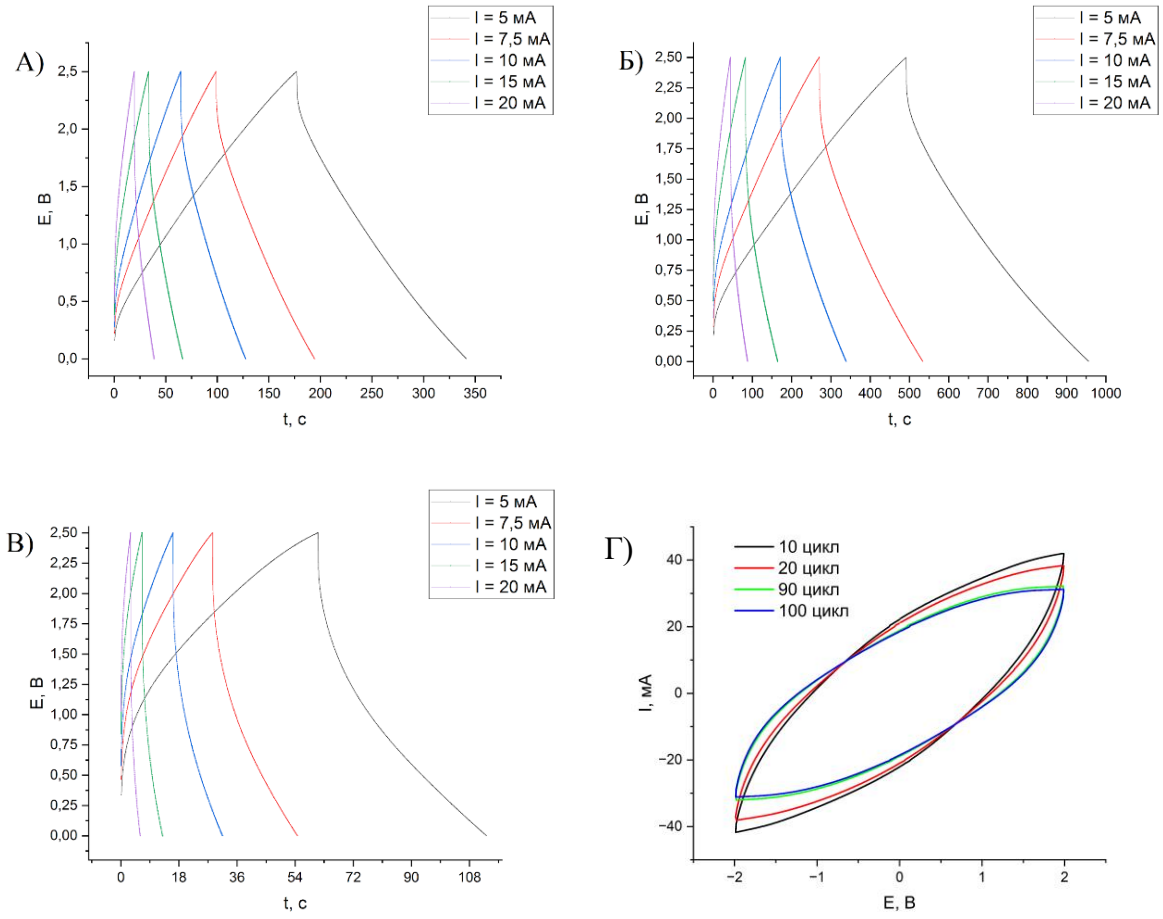

Рисунок 2 - Заряд-разрядные кривые образцов: а) ПУМ-1 (ОЩК-4), б) ПУМ-2 (ОЩК-5), в) ПУМ-3 (ОЩК-3); г) Циклическая вольтамперограмма образца ПУМ-1

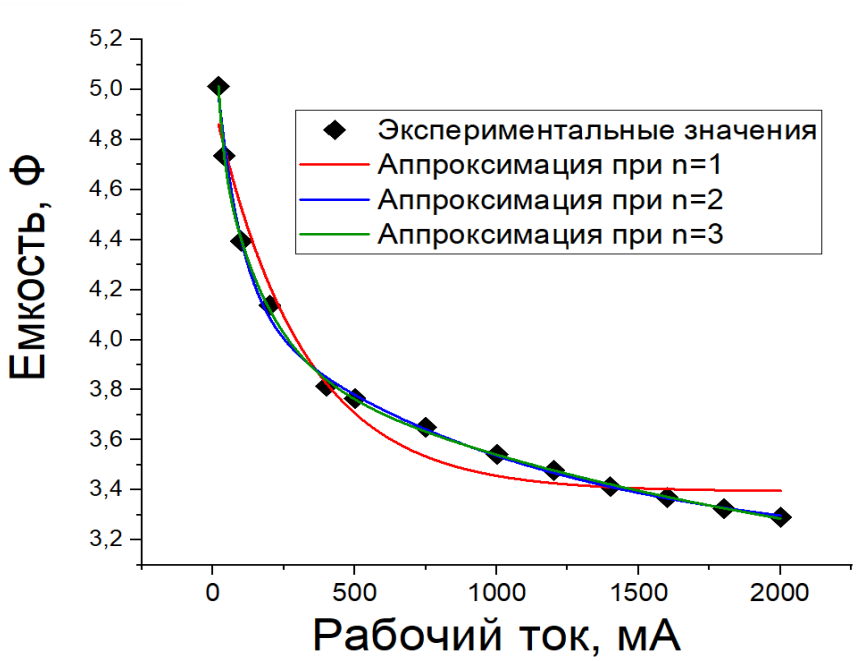

Рисунок 3 - Зависимость емкости суперконденсатора “Феникс 5 Ф / 3 В” от рабочего тока.

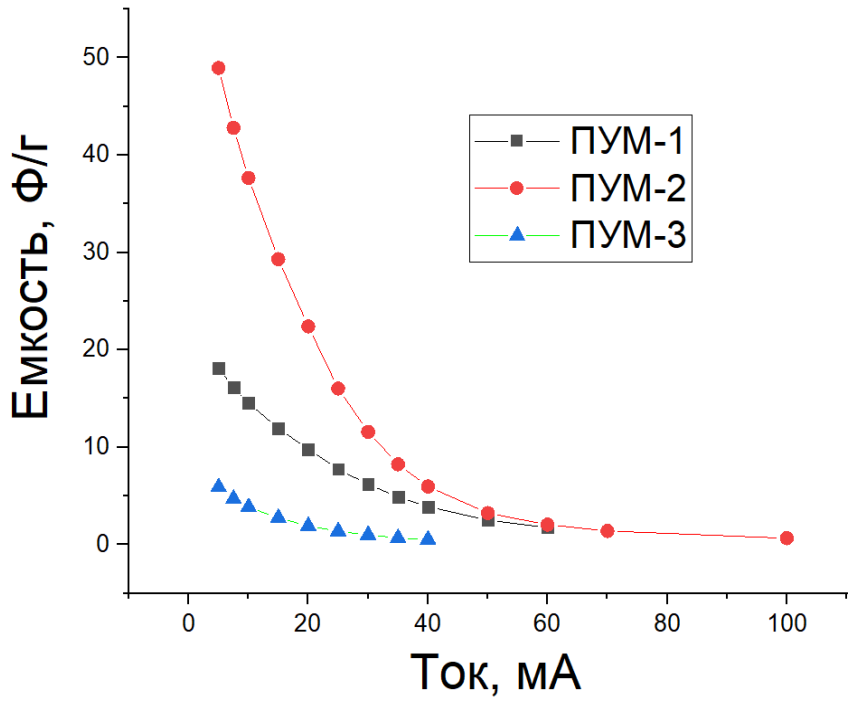

Рисунок 4 - Зависимость емкости от тока сканирования для образцов ПУМ-1, ПУМ-2 и ПУМ-3

На рисунке 4 представлены кривые зависимости удельной емкости образцов от плотности тока. Видно, что емкость резко убывает с повышением плотности тока. Видимо это связано с высоким внутренним сопротивлением образцов или с ограничением для диффузии ионов в глубь пористой структуры электрода. Рассчитанные из кривых зависимости емкости от плотности тока истинные емкости образцов 22, 60 и 12 Ф/г для образцов ПУМ-1, ПУМ-2 и ПУМ-3 соответственно. Лучшие показатели для образца ПУМ-2 видимо связаны с тем, что щавелевая кислота вступает в реакцию со щелочью образуя оксалат калия, который пропитывает карбонизат и разлагаясь при повышении температуры формирует развитую пористую структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом продемонстрировано, что щавелевая кислота сама по себе не способна выступать как хороший активатор, однако в смеси с щелочью эффект активации усиливается, видимо из-за формирования оксалатов калия, которые будучи в расплавленном состоянии пропитывают углерод и разлагаются разрывая графитовые слои. Полученный таким образом ПУМ имеет емкость почти в 3 раза выше, чем материал полученный классическим способом только с использованием щелочи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren G, Liu J, Wan J, Guo Y, Yu D. Overview of wind power intermittency: Impacts, measurements, and mitigation solutions. Applied Energy. 2017;*204*:47-65.

2. Lethien C, Le Bideau J, Brousse T. Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things. Energy & Environmental Science. 2019;12(1):96-115.

3. Zhai Z, Zhang L, Du T, Ren B, Xu Y, Wang S, Miao J, Liu Z. A review of carbon materials for supercapacitors. Materials & Design. 2022;221:111017.

4. Olabi AG, Abbas Q, Abdelkareem MA, Alami AH, Mirzaeian M, Sayed ET. Carbon-based materials for supercapacitors: recent progress, challenges and barriers. Batteries. 2022;9(1):19.

5. Miao L, Song Z, Zhu D, Li L, Gan L, Liu M. Recent advances in carbon-based supercapacitors. Materials Advances. 2020;1(5):945-966.

6. Zhang C, Du H, Ma K, Yuan Z. Ultrahigh-rate supercapacitor based on carbon nano-onion/graphene hybrid structure toward compact alternating current filter. Advanced Energy Materials. 2020;10(43):2002132.

7. Feng G, Li S, Atchison JS, Presser V, Cummings PT. Molecular insights into carbon nanotube supercapacitors: capacitance independent of voltage and temperature. The Journal of Physical Chemistry C. 2013;117(18):9178-9186.

8. Pan H, Li J, Feng Y. Carbon nanotubes for supercapacitor. Nanoscale research letters. 2010;5:654-668.

9. Wang Y, Shi Z, Huang Y, Ma Y, Wang C, Chen M, Chen Y. Supercapacitor devices based on graphene materials. The Journal of Physical Chemistry C. 2009;113(30):13103-13107.

10. Wen Z, Wang X, Mao S, Bo Z, Kim H, Cui S, Chen J. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. Advanced materials. 2012;24(41):5610.

11. Wang DW, Li F, Liu M, Lu GQ, Cheng HM. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. Angewandte Chemie International Edition. 2008;47(2):373-376.

12. Kim SJ, Hwang SW, Hyun SH. Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. Journal of materials science. 2005;40:725-731.

13. Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. science. 2006;313(5794):1760-1763.

14. Zhao Y, Wang W, Xiong DB, Shao G, Xia W, Yu S, Gao F. Titanium

carbide derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. International journal of hydrogen energy. 2012;37(24):19395-19400.

15. Caturla F, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl2. Carbon. 1991;29(7):999-1007.

16. Цыганова СИ, Романченко АС, Бондаренко ГН, Фетисова ОЮ. Синтез углеродсодержащего композита на основе древесины осины и его структурные, электрохимические свойства. Журнал прикладной химии. 2018;91(2):285-292.

17. Lee KC, Lim MSW, Hong ZY, Chong S, Tiong TJ, Pan GT, Huang CM. Coconut shell-derived activated carbon for high-performance solid-state supercapacitors. Energies. 2021;14(15):4546.

18. Zhai Z, Zhang L, Du T, Ren B, Xu Y, Wang S, Miao J, Liu Z. A review of carbon materials for supercapacitors. Materials & Design. 2022;221:111017.

19. Тамаркина ЮВ, Кучеренко ВА, Шендрик ТГ. Щелочная активация углей и углеродных материалов. Химия твердого топлива. 2014;4:38-38.

20. Voropay AN, Surovikin YV, Rezanov IV. Electrochemical studies of modified carbon black in supercapacitors. In AIP Conference Proceedings. 2019;2143(1).

21. Voropay AN, Surovikin YV, Lavrenov AV, Ilyina MN. Properties of a supercapacitor electrode containing a modified carbon black. In AIP Conference Proceedings. 2020;2301(1).

22. Воропай АН, Суровикин ЮВ, Лавренов АВ, Резанов ИВ, Ильина МН. Исследование стабильности технического углерода при циклировании в гальваностатическом режиме. Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2020;1-6(324-329):84-92.

23. Redondo E, Carretero-González J, Goikolea E, Ségalini J, Mysyk R. Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits. Electrochimica Acta. 2015;160:178-184.

24. Zhou Y, Ren X, Du Y, Jiang Y, Wan J, Ma F. In-situ template cooperated with urea to construct pectin-derived hierarchical porous carbon with optimized pore structure for supercapacitor. Electrochimica Acta. 2020;355:136801.

25. Adhamash E, Pathak R, Chen K, Rahman MT, El-Magrous A, Gu Z, Zhou Y. High-energy plasma activation of renewable carbon for enhanced capacitive performance of supercapacitor electrode. Electrochimica Acta. 2020;362:137148.

26. Dai P, Zhang S, Liu H, Yan L, Gu X, Li L, Zhao X. Cotton fabrics-derived flexible nitrogen-doped activated carbon cloth for high-performance supercapacitors in organic electrolyte. Electrochimica Acta. 2020;354:136717.

27. Zhu JJ, Benages-Vilau R, Gomez-Romero P. Can polyoxometalates enhance the capacitance and energy density of activated carbon in organic electrolyte supercapacitors?. Electrochimica Acta. 2020;362:137007.

28. Suleman M, Deraman M, Hashmi SA, Othman MAR, Kumar Y, Rajouria SK, Jasni MRM. Accommodating succinonitrile rotators in micro-pores of 3D nano-structured cactus carbon for assisting micro-crystallite organization, ion transport and surplus pseudo-capacitance: An extreme temperature supercapacitor behavior. Electrochimica Acta. 2020;333:135547.

29. Esarev IV, Agafonov DV, Surovikin YV, Nesov SN, Lavrenov AV. On the causes of non-linearity of galvanostatic charge curves of electrical double layer capacitors. Electrochimica Acta. 2021;390:138896.

30. Zhao M, Shi M, Zhou H, Zhang Z, Yang W, Ma Q, Lu X. Self-discharge of supercapacitors based on carbon nanosheets with different pore structures. Electrochimica Acta. 2021;390:138783.