

УДК 541.183; 621.35

**ПАРОГАЗОВАЯ АКТИВАЦИЯ КАРБЕНИЗОВАННОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТЧАТКИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ****В.В. Павленко^{1,2}, Ж.А. Супиева, М.А. Бийсенбаев²,
М.И. Тулепов^{1,2}, Н.Г. Приходько², А.П. Курбатов¹**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru

Аннотация

В работе рассматривается возможность получения высококачественных активированных углей (АУ) на основе скорлупы грецких орехов (СГО), полученных карбонизацией и последующей активацией водяным паром, впервые исследована их пористая структура и рабочие характеристики в составе электрохимических конденсаторов. При активации скорлупы грецкого ореха парогазовой смесью обеспечивала высокий выход твердых углей, обладающих хорошо развитой пористой текстурой. Обнаружено, повышение давления, насыщенного пара при высоких температурах активации приводит к образованию микропористых углей с высокой удельной поверхностью. При использовании полученных углеродных материалов в составе суперконденсаторов, на основе водного электролита (1 моль·л⁻¹ Li₂SO₄), разрядная ёмкость составляет до 100 Ф·г⁻¹ (по массе одного электрода).

Ключевые слова: парогазовая активация, скорлупа грецких орехов, активированный уголь, электрохимический конденсатор

Введение

Активированные угли являются универсальными материалами, применяемыми в качестве эффективных адсорбентов [1], носителей катализаторов и для получения электродов конденсаторов с двойным электрическим слоем (EDLC) [2]. Основным сырьем для производства АУ являются ископаемые угли, битумы, нефтяной пек и растительная биомасса, причем последняя является возобновляемым источником. В качестве исходной биомассы целесообразно использовать достаточно плотные и прочные материалы, среди которых обычно выбирают твердые породы дерева, скорлупу ореховые и плодовые косточки.

Локализованное производство и применение АУ из возобновляемых источников позволяет решить многие экономические и экологические проблемы. Оптимальной альтернативой применению скорлупы кокосового ореха является использование в качестве углеродсодержащих прекурсоров скорлупы грецких орехов, а также рисовой шелухи [3,4], поскольку годовое производство отходов этих растительных культур достигает сотен тысяч тонн.

Скорлупа грецкого ореха (СГО) представляет собой типичную лигноцеллюлозную биомассу содержащую 25% целлюлозы, 21% гемицеллюлозы и 53% лигнина [5]. Кроме того, СГО содержит небольшое количество неорганических компонентов, что позволяет получать угли с низким содержанием зольного остатка, что в свою очередь имеет положительное влияние на эксплуатационные характеристики суперконденсаторов. К настоящему времени описано большое количество способов получения активированных углей с высокой площадью поверхности из растительных прекурсоров. Они условно могут быть разделены на физическую активацию, в которой используются газообразные окислители [6] и химическую активацию, при которой используются различные химические реагенты [7]. Когда углеродсодержащий прекурсор, такой как табачные стебли, содержит большое количество производных щелочных металлов, активированные угли могут быть получены путем одновременной карбонизации и самоактивации [8].

Диоксид углерода является наиболее широко используемым реагентом для проведения физической активации предварительно карбонизированной [9,10] или импрегнированной скорлупы грецкого ореха [11]. При активации

СГО хлоридом цинка получают главным образом микропористые активированные угли с удельной поверхностью $780-1450 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и суммарными объемами пор $0,71 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [12,13]. С другой стороны, гидроксид калия является наиболее широко используемым реагентом для получения активированных углей с высокоразвитой пористостью. В частности, используя КОН для пропитки СГО, получают микропористые АУ с удельной поверхностью по БЭТ достигающей $2300-2390 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и общим объемом пор $1,15-1,20 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [14].

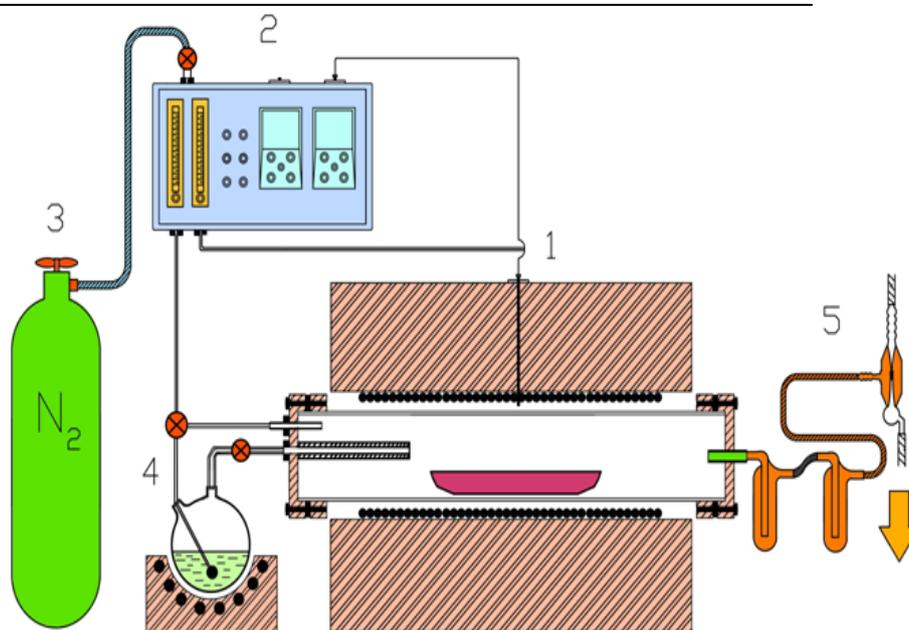
В данном исследовании представлен высокоэффективный метод высокотемпературной обработки скорлупы грецкого ореха, пропитанной H_3PO_4 оболочки с целью получения микро- и мезопористых АУ, обладающих развитой удельной поверхностью в сочетании с большим объемом мезопор. Для определения возможности успешного применения полученных активированных углей в системах аккумулирования энергии, проведена попытка установить влияние условий обработки на электрохимические свойства материалов. Для достижения поставленной цели, синтезированные активированные угли испытывались в ка-

честве электродных материалов в суперконденсаторах, собранных с использованием водного электролита.

Экспериментальная часть

Очищенная скорлупа грецких орехов высушивалась до постоянной массы и подвергалась дроблению. Фракцию с диаметром менее 2 мм выбирали путем просеивания. Карбонизацию и физическую активацию проводили в горизонтальной печи, тогда как химическая активация осуществлялась в шахтной печи, имеющую аналогичную конструкцию ($60 \times 50 \times 80 \text{ см}$). Скорость роста температуры не превышала $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, расход газа-носителя (аргона) составлял $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Процесс карбонизации проводили в течение одного часа при различных температурах изотермической выдержки с использованием экспериментальной установки, представленной на рисунке 1. Между тем предварительная карбонизация при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ применялась для получения углей-карбонизатов, используемых в качестве полупродукта в процессе физической активации.



1. Установка для карбонизации и физической активации;
2. Контролер температуры и расхода газа; 3. Газовый баллон;
4. Парогенератор; 5. Система вакуумной откачки газов

Рис. 1 – Схема экспериментальной установки парогазовой активации

Физическую активацию предварительно карбонизированной СГО проводили в условиях изотермической выдержки в течение 3 ча-

сов. После завершения процесса газовые клапаны перекрывались, и система оставалась в герметичном состоянии в предвакуумной ат-

мосфере до полного охлаждения. Система откачки отходящих газов организовывали с использованием водяного насоса, который обеспечивал предварительный вакуум равный 20 мбар. Физическую активацию предварительно карбонизированной СГО проводили с использованием газопаровой смеси, подаваемой в печь, которая была предварительно нагрета до 900 °С. Эту стадию проводили путем подачи смеси активационного газа, состоящего из азота и пара, генерируемого барботированием азота через воду. Парогазовая смесь проникала далее в реакционную зону с использованием термически изолированных пластиковых трубок диаметром 10 мм и длиной 300 мм. Коэффициент пропитки определяли по разнице в объеме воды в барботере до и после активации, при этом соотношение составляло примерно 10:1 (масса пара к массе карбонизированной СГО).

Для анализа изотерм адсорбции азота углеродные материалы дегазировали при 200 °С в течение 3 часов до проведения анализа. Изотермы адсорбции азота определяли с помощью Autosorb-1 (Quantachrome instruments, UK) в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991. Данные анализировали с помощью программного обеспечения Quantachrome с использованием модели равновесных пор NLDFT.

Для оценки электрохимических свойств АУ на основе скорлупы грецкого ореха в суперконденсаторах использовались композитные электроды. Электроды готовились в форме гранул с геометрической площадью поверхности 0,785 см² (5-8 мг/шт.) путем смешивания 90% АУ, 5% политетрафторэтилена (ПТФЭ) (Sigma-Aldrich) и 5% ацетиленовой сажи (С-65, Imerys).

Симметричные двухэлектродные ячейки были реализованы в тefлоновых фитингах Swagelok® с использованием 1 моль л⁻¹ Li₂SO₄ водного электролита со стекловолкнистым сепаратором и токосъемниками из нержавеющей стали.

Электрохимические испытания проводились с использованием многоканального потенциостата VMP-3/гальваностата BioLogic Instruments, Франция. Гравиметрическая емкость (Ф·г⁻¹) рассчитывалась по гальваностатическим характеристикам разряда двухэлектродных ячеек по формуле:

$$C = (2)I/[(dU/dt)m_{am}]$$

где I – ток (А),

dU / dt – наклон кривой разгрузки (V с⁻¹),

а m_{ам} – средняя масса активированного угля на одном электроде (г).

Результаты и обсуждение

Поскольку в составе карбонизированной СГО имеется лишь небольшое количество щелочных производных, ответственных за процессы самоактивации, их отсутствие вызвало формирование довольно низкой площади удельной поверхности, значение БЭТ которой соответствует 246 м²·г⁻¹. Следовательно, при использовании карбонизированной СГО в составе электродных композитов суперконденсатора, расчетная разрядная емкость на массу одного электрода составила 10 Ф·г⁻¹, что и следовало ожидать. По этой причине активирующие агенты, способные сформировать достаточное количество нанопор, были введены извне путем физической активации водяным паром.

Рисунок 2 демонстрирует результаты измерения адсорбции-десорбции азота на полученных углях при температуре -196 °С. Влияние температуры воды в барботере, и соответственно давления насыщенного пара на удельную емкость и выгорание углей, полученных из скорлупы грецких орехов, показано на рисунке 3.

При увеличении концентрации водяного пара в подаваемой газовой смеси, наблюдался более высокий уровень выгорания, и значения разрядной емкости резко увеличивались с 20 Ф г⁻¹ до 80 Ф г⁻¹. Удельная площадь поверхности по БЭТ в данном случае также резко увеличилась до 757 м²·г⁻¹.

Отмечено, что при подаче газа из барботера непосредственно в реакционную зону наблюдается снижение температуры на начальном участке до 800 °С.

По этой причине, конструкция установки парогазовой активации была улучшена, путем ее модификации за счет применения соответствующего технологического метода, в данном случае практиковалось использование дополнительного металлического спирального инжектора, расположенного внутри зоны нагрева и предназначенного для предварительного подогрева парогазовой смеси.

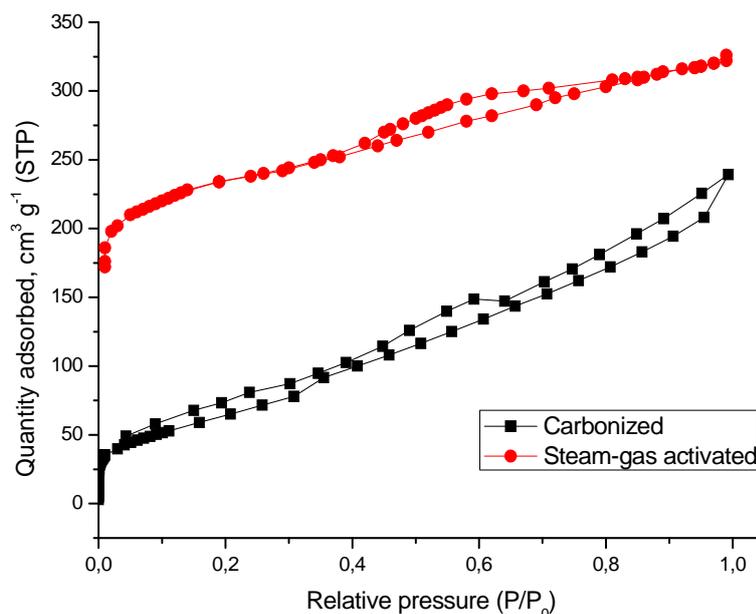


Рис. 2 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на углеродсодержащих материалах, полученных на основе скорлупы грецкого ореха

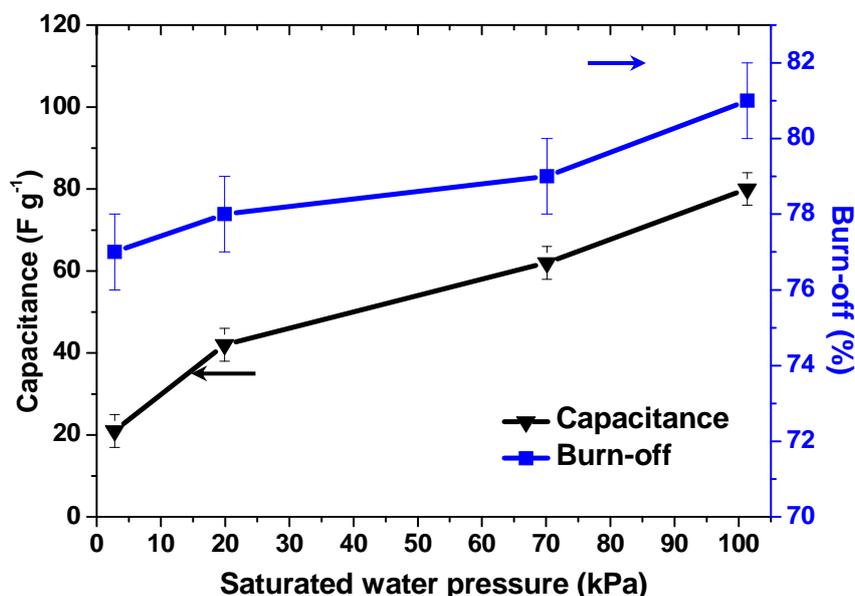


Рис. 3 – Влияние водяного пара на степень обгара и удельную емкость скорлупы грецкого ореха, активированную смесью $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Емкость измеряли при токовой нагрузке равной $200\text{ mA} \cdot \text{r}^{-1}$

Использование системы принудительной откачки отходящих газов, организованной путем применения водяного насоса, который обеспечивал предварительный вакуум равный 20 мбар, существенно упростило процесс активации. Хорошо известно, что применение водяного пара или диоксида углерода в процессе физической активации углеродсодержащих

прекурсоров приводит к образованию монооксида углерода. Полученное соединение образует газообразную прослойку, которая, в свою очередь, может препятствовать проникновению активирующих агентов и снижать эффективность процесса. Как следствие, возникает необходимость увеличивать расход газа для продувки, что в конечном итоге увеличивает

общие затраты. По этой причине система вакуумирования под низким давлением, организованная с использованием водяного насоса, оказалась подходящим способом для повышения эффективности извлечения из дымовых газов и жидкостей ценных органических соединений и биотоплива. Кроме того, данный метод может быть полезен не только для процесса физической активации, но и для различных процессов химической активации [15,16].

Заключение

В ходе проведения данного исследования была установлена корреляция между площадью удельной поверхности, степенью обгара и значениями удельной электрической емкости. Обнаружено, что введение в реакционную зону парогазовой смеси обеспечивает формирование высокопористой структуры активированных углей, увеличивает степень обгара и соответственно приводит к повышению удельной емкости электродных материалов на их основе. При этом, измерения показали, что удельная разрядная емкость суперконденсатора напрямую зависит от величины давления насыщенного водяного пара. Таким образом, установлена целесообразность применения метода парогазовой активации предварительно карбонизированной скорлупы грецкого ореха для получения электродных материалов и их применения в составе суперконденсаторов.

Литература

- [1] H. and R.-R. Marsh, *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [2] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2209–2214.
- [3] Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, I.P. Andrievskaya, N.A. Rudina, Z.A. Mansurov, M.M. Burkitbaev, M.A. Biisenbaev, A.A. Kurmanbekov, *Catal. Today* 147 (2009) 58–65.
- [4] K. Kудайбергенов, Y. Ongarbayev, Z. Mansurov, Y. Doszhanov, *J. Non. Cryst. Solids* 358 (2012) 2964–2969.
- [5] Q. Wei, X. Ma, Z. Zhao, S. Zhang, S. Liu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 149–154.
- [6] J.-B.D. Roop Chand Bansal, Fritz Stoeckli, (1988).
- [7] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sources* 195 (2010) 7880–7903.
- [8] P. Kleszyk, P. Ratajczak, P. Skowron, J. Jagiello, Q. Abbas, E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon N. Y.* 81 (2015) 148–157.
- [9] S.H. Jung, S.J. Oh, G.G. Choi, J.S. Kim, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 109 (2014) 123–131.
- [10] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Catal. Today* 150 (2010) 107–114.
- [11] J. Yang, Y. Liu, X. Chen, Z. Hu, G. Zhao, *Acta Physico-Chimica Sin.* 24 (2008) 13–19.
- [12] G. Nazari, H. Abolghasemi, M. Esmaili, E. Sadeghi Pouya, *Appl. Surf. Sci.* 375 (2016) 144–153.
- [13] M. Zabihi, A. Haghghi Asl, A. Ahmadpour, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 251–256.
- [14] W.S. Choi, W.G. Shim, D.W. Ryu, M.J. Hwang, H. Moon, *Microporous Mesoporous Mater.* 155 (2012) 274–280.
- [15] J. Yang, K. Qiu, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 209–217.
- [16] A.C. Lua, T. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 505–513.

**СУПЕРКОНДЕНСАТОРЛАР ҮШІН ЭЛЕКТРОД МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ ҮШІН
КАРБОНИЗАЦИЯЛАНҒАН ӨСІМДІКТАЛШЫҚТАРДЫ БУ-ГАЗДЫ АКТИВТЕНДІРУ****В.В. Павленко^{1,2}, Ж.А. Супиева², М.А. Бийсенбаев²,
М.И. Тулепов^{1,2}, Н.Г. Приходько², А.П. Курбатов¹**

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Әл-Фараби данг., 71, Алматы, Қазақстан
E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru

Аннотация

Жұмыста грек жаңғағы қабығының (ГЖК) негізінде карбонизациямен және кезекті су буымен алынған жоғары сапалы белсендірілген көмірді (БК) алу мүмкіндігі қарастырылады, бірінші рет электрохимиялық конденсаторлар құрамына олардың кеуекті құрылымы мен өнімділігі зерттелген. Грек жаңғағы қабығын бу-газды қоспамен активтендіру кезде дамыған кеуекті құрылымы бар қатты көмірдің жоғары шығымын қамтамасыз етті. Қаныққан будың қысымының артқаны анықталды, ол жоғары меншікті беттігімен микропорлы көмірдің түзілуіне әкеледі. Алынған көміртекті материалдарды суперконденсаторлар құрамында сулы электролиттің (1 моль/л⁻¹ Li₂SO₄) негізінде қолданған кезде разрядты сыйымдылығы 100 Ф/г⁻¹-ге дейін (бір электрод салмағы бойынша) құрайды.

Кілт сөздер: бу-газды активтендіру, грек жаңғағының қабығы, белсендірілген көмір, электрохимиялық конденсатор

**STEAM-GAS ACTIVATION OF THE CARBONIZED BIOMASS FOR THE PREPARATION OF
ELECTRODE MATERIALS FOR SUPERCONDUCATORS****V.V. Pavlenko^{1,2}, Z.A. Supieva², MA Biisenbaev²,
M.I. Tulepov^{1,2}, N.G. Prikhodko², A.P. Kurbatov¹**

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, al-Farabi Ave., 71, Republic of Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Bogenbai batyr, 172, Republic of Kazakhstan

E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru

Abstract

The paper considers the possibility of obtaining high-quality activated carbons (ACs) based on walnut shells (WS) obtained by carbonization and subsequent activation by water vapor, their porous structure and performance characteristics in the composition of electrochemical capacitors. The physical activation of walnut shell by the vapor-gas mixture is characterized by high yield of solid carbon having a well-developed porous texture. It is found that increasing the pressure of saturated vapor at high activation temperatures leads to the formation of microporous carbons with a high specific surface area. When using the obtained carbon materials in supercapacitors assembled with the aqueous electrolyte (1 mol • l⁻¹ Li₂SO₄), the discharge capacity is up to 100 F • g⁻¹ (by weight of one electrode) which is comparable to commercially available ACs.

Key words: steam-gas activation, walnut shells, activated carbon, electrochemical capacitor