

## НАНОПОРИСТЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

М.А. Журилова, И.В. Янилкин, Е.А. Киселева, И.Н. Атаманюк, Е.И. Школьников

Майя Анатольевна Журилова \*, Игорь Алексеевич Янилкин, Елена Александровна Киселева, Ирина Николаевна Атаманюк, Евгений Иосифович Школьников

Отдел №3.2- алюмоэнергетики, Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, 125412.

E-mail: mzhurilova@mail.ru \*, kanna787@mail.ru

*Актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевого сырья, например, отходов механической и химической переработки древесины. Активированный уголь производят из двух видов древесины, березы и ольхи. Для обоих атомов углерода идентичны зависимости пористой структуры и электрохимических параметров углей. Условия активации были определены в широком диапазоне параметров активации (температура, щелочные/углеродные массы). Работа была выполнена на основе коммерческих углей из ольхи. Проведено комплексное исследование их свойств, включая подробное исследование пористой структуры методом лимитированного испарения и электрохимических параметров активированного угля в составе суперконденсаторов. Установлены корреляции между факторами режима в синтезе этих материалов, их пористой структурой и функциональными характеристиками суперконденсаторов на их основе. Высказаны предположения о возможности формирования пористой структуры активированных углей, полученных путем термохимического синтеза с использованием щелочи в качестве активатора, и влияния параметров синтеза на электрохимические характеристики суперконденсаторов. В данной статье затрагивается тема производства активированного угля для суперконденсаторов с различными электролитами. Изменяя параметры активации угля (температуры активации и отношения активатор/сырье) были оптимизированы пористые структуры угля из ольхи для водного и органического электролита. Данная оптимизация производилась путем последовательных итераций: при определенной температуре определяется оптимальное значение массового соотношения активатор/сырье (K), затем при данном K определяется оптимальное значение температуры. Установлено, что приемлемым значением температуры активации для водного электролита оказалось значение 600 °C, а соотношение активатор/сырье = 1,25, для органического- 600 °C, соотношение активатор/сырье=2.*

**Ключевые слова:** активированный уголь, суперконденсатор, пористая структура

## NANOPOROUS ACTIVATED CARBONS FOR SUPER CAPACITORS WITH AQUEOUS AND ORGANIC ELECTROLYTES

M.A. Zhurilova, I.V. Yanilkin, E.A. Kiseleva, I.N. Atamanyuk, E.I. Shkolnikov

Maya A. Zhurilova \*, Igor A. Yanilkin, Elena A. Kiseleva, Irina N. Atamanyuk, Evgeniy I. Shkolnikov  
Department No. 3.2, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya,13, Moscow, 125412, Russia  
E-mail: mzhurilova@mail.ru \*, kanna787@mail.ru

*An urgent task is to develop new methods of obtaining porous carbon materials with required complex of properties of cheap raw materials, for example, wastes of mechanical and chemical wood processing. This article deals with the subject of production of activated carbon for supercapacitors with different electrolytes. Activated carbons produced from two wood species, birch and alder, were compared. For both carbons identical dependences of the porous structure and electrochemical parameters of the carbons on activation conditions were determined in a wide range of activation parameters (temperature, alkali/carbon mass ratio). The work was done on the basis of commercial coals of alder. The correlations between the activation parameters of coal (temperature of activation and the relationship of the activator/raw materials), porous structure and functional parameters of capacitors were established. It was established that the acceptable value of the temperature of activation for aqueous electrolyte was 600 °C, and the ratio of activator/raw = 1.25, for organic – 600 °C, the ratio of the activator/raw = 2. A comprehensive study of carbon properties was conducted including a detailed study of the porous structure by the method of limited evaporation and electrochemical parameters of activated carbon in the composition of the supercapacitors. Assumptions were made on the features of formation of porous structure of activated carbons obtained by thermo-chemical synthesis using alkali as an activator, and on the influence of synthesis parameters on the electrochemical characteristics of the supercapacitors.*

**Key words:** activated carbon, supercapacitor, porous structure

### Для цитирования:

Журилова М.А., Янилкин И.В., Киселева Е.А., Атаманюк И.Н., Школьников Е.И. Нанопористые активированные угли для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 82–87.

### For citation:

Zhurilova M.A., Yanilkin I.V., Kiseleva E.A., Atamanyuk I.N., Shkolnikov E.I. Nanoporous activated carbons for super capacitors with aqueous and organic electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 82–87.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время производство активированного угля обрело новые перспективы в связи с возможностью получения материалов с развитой нанопористой структурой для решения различных задач, в том числе защиты биосферы от антропогенного воздействия, в атомной энергетике, в современных устройствах для хранения и передачи энергии. При этом масштабы использования нанопористого углерода ограничиваются достаточно высокой стоимостью материалов. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с тре-

буемым комплексом свойств из дешевых видов сырья, например, отходов механической и химической переработки древесины.

Главный способ получения нанопористых углей – активация карбонизированного материала. Активация может производиться различными веществами: CO<sub>2</sub>, пары воды, KOH, NaOH, HNO<sub>3</sub>. При газовой активации образуются угли с широким распределением пор, при щелочной – с более узким [1]. Щелочная активация менее удобна, т.к. требует отмывки углей после активации, однако она позволяет создавать угли с большей удельной емкостью [1]. Поэтому в данной работе мы использовали щелочную активацию.

Варьируя условия химической активации, можно контролировать общую пористость, распределение пор по размерам и природу функциональных групп на поверхности. Задача оптимизации пористой структуры угля актуальна при использовании активированных углей для электродов двойнослойных суперконденсаторов [3]. Данная работа посвящена оптимизации пористой структуры активированного угля из ольхового сырья для электродов суперконденсатора с водным ( $H_2SO_4$ ) и органическим (тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле) электролитами. Критерием оптимизации был параметр объемной емкости электродов ( $F/cm^3$ ), а не массовой  $F/g$ , который более полно отражает удельные характеристики будущего готового изделия.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе в качестве сырья использовалась коммерческая марка древесного угля из ольхи.

До активации уголь размалывали в мельнице. Затем сырье импрегнировали водным раствором  $NaOH$  (50 вес.%). Массовое отношение исходного карбонизованного материала к активатору варьировали в пределах 1:1-3.7. Полученную смесь подвергали активации при температурах 600–850 °С продолжительностью 120 мин. Продукт пиролиза промывали деионизованной водой, кислотой и затем водой до pH фильтрата 5. АУ сушили при 105 °С. Содержание золы в полученных активированных углях (АУ) составляло 0,1-0,4%.

В работе для изготовления электродов применялась технология раскатки [4]. Уголь смешивался с этиловым спиртом до сметанообразного состояния, и добавлялась суспензия фторопласта Ф-4Д (5% для электродов суперконденсаторов (СК) с водным, 10% для электродов СК с органическим электролитом). Полученную смесь перемешивали до тестообразного состояния и затем раскатывали на валиках.

Для получения емкостных характеристик электроды испытывались в составе модельных суперконденсаторов как с водным, так и с неводными электролитами.

1. Водный электролит. Толщина электродов 400 мкм. Электроды высушивались (1 ч в вакууме при 250 °С) и пропитывались в 3,4 М растворе серной кислоты под вакуумом. В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая полипропиленовая мембрана толщиной 20 мкм. Площадь электродов 4,15 см<sup>2</sup>. В качестве подложки-токосъема использовалась фольга из термо-

расширенного графита толщиной 200 мкм, пропитанная специальным наполнителем для обеспечения непроницаемости фольги для электролита.

2. Органический электролит. Толщина электродов 200 мкм. Электроды высушивались (4 ч в вакууме при 250 °С) и пропитывались в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората ( $Et_4NBF_4$ ) в ацетонитриле под вакуумом. В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая целлюлозно-бумажная мембрана толщиной 20 мкм. Площадь электродов 4,15 см<sup>2</sup>. В качестве подложки-токосъема использовалась алюминиевая фольга. Все операции производили в боксе, в атмосфере азота с точкой росы – 75 °С.

Сборка электродов (для обоих электролитов) осуществлялась следующим образом. Электроды, разделенные пропитанным электролитом сепаратором, прижимались с обеих сторон фольгой. По периметру электроды герметизировались полиизобутиленом. Ячейка зажималась (давлением 10 атм) между позолоченными пластинами, к которым присоединялись клеммы потенциостата (Elins 30-S).

Емкость СК определялась при его полном разряде постоянным током после пятиминутной выдержки при разности потенциалов 1 В (для водного электролита) и 2,5 В (для органического электролита). Объемная емкость рассчитывалась, как емкость суперконденсатора, деленная на объем обоих электродов. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Пористая структура активированных углей исследовалась методом лимитированного испарения [5-8]. Он основан на анализе кинетики испарения адсорбата из рабочей ячейки с исследуемым материалом в квазиравновесных условиях измерения. В основе принципа действия метода лежит положение, что при данных квазиравновесных условиях проведения процесса скорость испарения из ячейки будет простой функцией только равновесного давления пара внутри ячейки над образцом. Это дает возможность получить изотерму десорбции жидкости из анализируемого образца путем измерения только квазиравновесной кривой испарения (зависимость потери массы адсорбата во времени) без измерения давления паров. Последняя величина определяется по скорости испарения из рабочей ячейки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьируя главные параметры активации – температуру и массовое соотношение активатор/сырье (обозначим как  $K$ ), можно значительно

изменять объем пор и распределение пор по размерам. В данной работе мы не будем углубляться в тонкости пористой структуры полученных углей. В качестве главного параметра, отражающего пористую структуру угля, будет объем мезо-микропор угля, шириной менее 4 нм.

*Водный электролит*

Оптимизация пористой структуры по двум параметрам (массовом соотношении активатор/сырье (K) и температуре активации (T)) производилась путем последовательных итераций: при заданной температуре определяется оптимальное значение K, затем при данном K определяется оптимальное значение T и т.д. Данный способ позволяет избежать исследования всей матрицы параметров. Например, в работе для водного электролита было исследовано только 16 разных образцов активированных углей (при этом было использовано 8 значений K и 6 значений T, что дает 48 возможных вариантов). Критерием оптимизации был параметр объемной емкости электродов.

На рис. 1 и 2 показаны результаты итераций. Сначала, при стандартной температуре активации 700 °C, изменялось отношение активатор/сырье. При высоких значениях K сильно увеличивался объем микропор. Однако удельная емкость (Ф/г) при разных K в диапазоне 1,75-3,7 изменялась незначительно. Поэтому был выбран близкий к оптимальному вариант при K = 2.

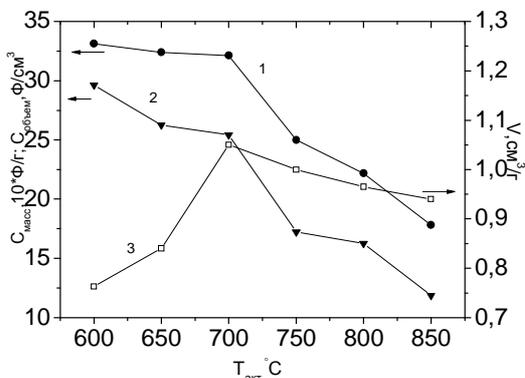


Рис. 1. Зависимость 1 – удельной емкости АУ (Ф/г), 2 - объемной емкости электродов (Ф/см<sup>3</sup>), 3 - объема пор, шириной менее 4 нм от температуры активации. Соотношение активатор/сырье равно 2. Водный электролит

Fig. 1. Dependence 1 – the specific capacity of AU (f/g), 2 - volumetric electrode capacitance (f/cm<sup>3</sup>), 3 - the pore volume of a width less than 4 nm on the temperature of activation. The ratio of the activator/raw materials equals to 2. The aqueous electrolyte

Затем при K = 2 было проверено 8 значений температур в диапазоне 600-850 °C (рис. 1). Объем микропор изменялся не монотонно. Однако удель-

ная емкость с увеличением температуры значительно снижалась. В результате, образец, имеющий самую высокую объемную емкость – активированный при 600 °C.

При 600 °C снова варьировалось K. Однако, учитывая, что при 700 °C оптимальным было низкое значение K, при 600 °C массовое отношение активатор/сырье изменялось в диапазоне от 2 до 1 (рис. 2). Как и при более высокой температуре, при уменьшении K снижался объем микропор (рис. 2). Удельная емкость имела максимум при K, равном 1,25. Оптимальным соотношением активатор/сырье с точки зрения объемной емкости также оказалось значение 1,25. При данном K удалось получить высокие объемные емкости 50 Ф/см<sup>3</sup>. Оптимальная пористая структура активированного угля из ольхи для СК с водным электролитом оказалась подобрана.

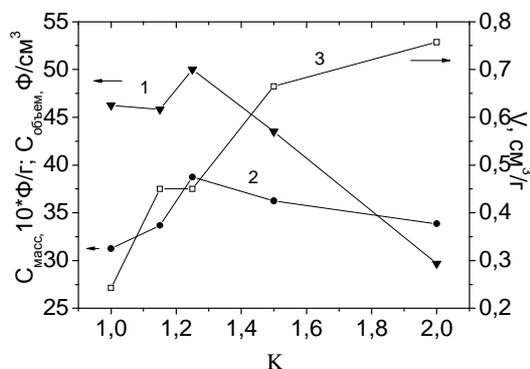


Рис. 2. Зависимость 1 - объемной емкости электродов (Ф/см<sup>3</sup>), 2-удельной емкости АУ (Ф/г), 3 - объема пор, шириной менее 4 нм от соотношения активатор/сырье (K) при активации. Температура активации 600 °C. Водный электролит

*Органический электролит*

Для органического электролита были проведены близкие по логике шаги итераций подбора оптимальной пористости (рис. 3), как и для водного электролита. При 700 °C в диапазоне K 2-3,7 емкость на единицу массы практически не изменялась, однако при понижении K до 1,5 удельная емкость значительно уменьшилась. На этом шаге итерации оптимальным соотношением активатор/сырье являлось K = 2.

При K = 2 было исследовано 4 значения температуры активации в диапазоне 600-750 °C. Как и для водного электролита, наилучший результат с точки зрения объемной емкости был получен при температуре 600 °C (рис. 3).

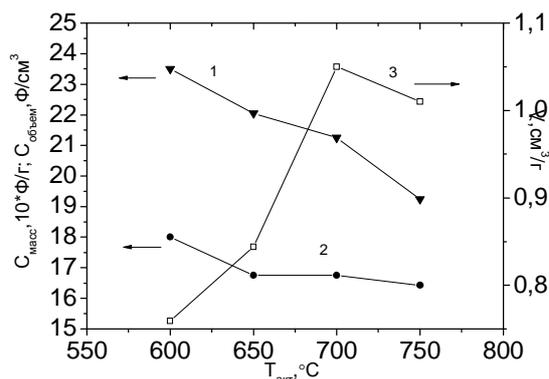


Рис. 3. Зависимость 1 - объемной емкости электродов ( $\text{Ф}/\text{см}^3$ ), 2 - удельной емкости АУ ( $\text{Ф}/\text{г}$ ), 3 - объема пор, шириной менее 4 нм от температуры активации. Соотношение активатор/сырье равно 2. Органический электролит

Fig. 3. Dependence 1 - volumetric electrode capacitance ( $\text{f}/\text{cm}^3$ ), 2 - the specific capacity of AU ( $\text{f}/\text{g}$ ), 3 - the pore volume of a width less than 4 nm on the temperature of activation. The ratio of the activator/raw materials equals to 2. Organic electrolyte

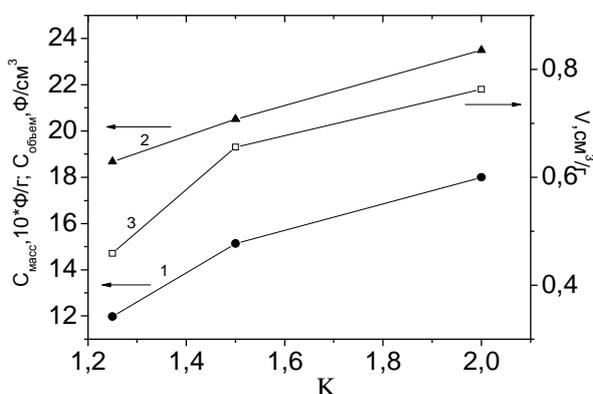


Рис. 4. Зависимость 1 - удельной емкости АУ ( $\text{Ф}/\text{г}$ ), 2 - объемной емкости электродов ( $\text{Ф}/\text{см}^3$ ), 3 - объема пор, шириной менее 4 нм от соотношения активатор/сырье (K) при активации. Температура активации 600 °С. Органический электролит

Fig. 4. Dependence 1 - the specific capacity of AU ( $\text{f}/\text{g}$ ), 2 - volumetric electrode capacitance ( $\text{f}/\text{cm}^3$ ), 3 - the pore volume of a width less than 4 nm on the ratio of the activator/raw material (K) at activation. The activation temperature was 600 °C. Organic electrolyte

При температуре активации 600 °С были исследованы значения К в диапазоне 1,25-2,00. Т.к. при уменьшении значения К емкость существенно понижалась, оптимальным соотношением активатор/сырье было выбрано значение 2 (рис. 4).

В результате установлено, что оптимальным значением температуры активации также, как и в водном электролите, оказалась величина 600 °С. Однако оптимальное соотношение активатор/сырье для органического электролита значительно выше, чем для водного, и составляет  $K = 2$ . При данных параметрах объемная емкость СК для органического электролита составила  $23,5 \text{ Ф}/\text{см}^3$ .

Интересно проследить зависимость объемной емкости СК от объема микро-мезопор угля. И для водного, и для органического электролита есть оптимальное значение этого объема. Для водного электролита это значение -  $0,5 \pm 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ , для органического -  $0,8 \pm 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ . Логично, что для органического электролита, имеющего ионы (и сольватированные ионы) большего размера, необходим больший размер микропор. Однако для более глубокого понимания полученного эффекта необходимо проводить более детальный анализ пористой структуры материалов и их поверхностей.

#### ВЫВОДЫ

Путем изменения параметров активации угля (температуры активации и массового отношения активатор/сырье) были оптимизированы пористые структуры угля из ольхи для водного и органического электролита. Для водного электролита оптимальными параметрами активации оказались: температура 600 °С, соотношение активатор/сырье 1,25, для органического 600 °С и 2 соответственно. При этом были достигнуты следующие характеристики углей: для водного электролита  $50 \text{ Ф}/\text{см}^3$  (на объем электродов) и  $390 \text{ Ф}/\text{г}$  (на массу угля), для органического электролита  $23,5 \text{ Ф}/\text{см}^3$  и  $180 \text{ Ф}/\text{г}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Linares-Solano A., Lillo-Rodenas M.A., Marko-Lozar J.P., Kunowsky M., Romero-Anaya A.J.** NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy an environmental applications. *Internat. J. Energy, Environment and Economics*. 2012. V. 20. N 4. P. 59-91.
2. **Тамаркина Ю.В.** Термоиницируемые реакции угля с гидроксидами щелочных металлов. *Научные труды Донецкого национ. технич. ун-та. Серия: Химия и химическая технология*. 2010. Т. 162. № 14. С. 70-80.
3. **Beguin F, Frackowiak E.** Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications. Germany, Weinheim: Wiley-VCH. 2013. 560 p.. DOI: 10.1002/9783527646661.ch3.

#### REFERENCES

1. **Linares-Solano A., Lillo-Rodenas M.A., Marko-Lozar J.P., Kunowsky M. and Romero-Anaya A.J.** NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy an environmental applications. *Internat. J. Energy, Environment and Economics*. 2012. V. 20. N 4. P. 59-91.
2. **Tamarkina Yu.V.** Thermo initiated reactions of coal with hydroxides of alkaline metals. *Scientific papers of Donetsk national technical University. Series: Chemistry and chemical technology*. 2010. V. 162. N 14. P. 70-80 (in Russian).
3. **Beguin F, Frackowiak E.** Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 2013. 560 p. DOI: 10.1002/9783527646661.ch3.

4. Янилкин И.В., Саметов А.А., Школьников Е.И. Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. Вып. 2. С. 336-344.
5. Школьников Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления. *Доклады АН*. 2001. Т. 378. № 4. С. 507-510.
6. Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption* 2011. V. 17. N 6. P. 911-918. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
7. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. *Holzforschung* 2013. V. 67. N 5. P. 587-594. DOI: 10.1515/hf-2012-0188.
8. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V. Handbook of Functional Nanomaterials. V 2. 2013. Taiwan: Nova Science Publishers, Inc. P. 61-84.
4. Yanilkin I.V., Sametov A.A., Shkolnikov E.I. The effect of quantity of binder of fluoropolymer F4 in coal electrodes on characteristics. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 2. P. 336-344 (in Russian). DOI: 10.1134/S107042721502024X
5. Shkolnikov E.I., Volkov V.V. Obtaining the isotherms of desorption of vapor without a pressure measurement. *DAN*. 2001. V. 378. N 4. P. 507-510 (in Russian).
6. Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique. *Adsorption* 2011. V. 17. N 6. P. 911-918. DOI: 10.1007/s10450-011-9368-9.
7. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. *Holzforschung* 2013. V. 67. N 5. P. 587-594. DOI: 10.1515/hf-2012-0188.
8. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V. Handbook of Functional Nanomaterials. V.2. 2013. Taiwan: Nova Science Publishers, Inc. P. 61-84.

*Поступила в редакцию 01.12.2016  
Принята к опубликованию 06.02.2017*

*Received 01.12.2016  
Accepted 06.02.2017*