

Sposób wytwarzania materiałów węglowych o rozwiniętej powierzchni do zastosowań elektrochemicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiałów węglowych o rozwiniętej powierzchni z igieł drzew z rodziny sosnowatych zawierającego od 0,01 do 20% ściółki do zastosowań elektrochemicznych m.in. jako elektrody do magazynowania energii.

Węgiel jako pierwiastek chemiczny zajmuje szczególne miejsce w układzie okresowym. Wynika to z faktu, że z jednej strony posiada on sporą liczbę odmian alotropowych, jak również wykazuje nieograniczone wręcz możliwości tworzenia połączeń pomiędzy sobą oraz z wodorem, tlenem i wieloma innymi pierwiastkami. Zmienność w obrębie poszczególnych odmian alotropowych węgla takich jak nanostruktur molekularnych, mezostruktur (układów molekularnych i supermolekularnych) oraz makrostruktur jest bardzo duża. Ponadto materiał węglowy jako pierwiastek reaktywny chemicznie ulega działaniu pierwiastków oraz związków obecnych w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Może być to związane z procesami adsorpcji fizycznej i chemisorpcji, a niekiedy nawet z tworzeniem się wiązań chemicznych. Szczególnie istotne jest to w przypadku węgla aktywnych, w których rozbudowana powierzchnia oraz duża liczba wiązań niewysyconych obecnych na granicy materiału ułatwia wyżej opisane procesy (H. Marsh, M.A. Diez Diaz-Estebanez Physical adsorption and porosity in carbons w *Sciences of Carbon Materials Publicaciones Universidad de Alicante* 2000, M Inagaki, F. Kang *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*, 2nd Edition Elsevier 2014). Węgla aktywne posiadają zespoły nanoporowatych nieuporządkowanych warstw grafenu z dużą liczbą defektów – m.in. pierścieni pięcio- i siedmioczłonowych, o silnie rozwiniętej porowatości i powierzchni właściwej - najczęściej w zakresie 300-2600 m²/g. Warstwy grafenowe połączone są między sobą mostkami (wiązania poprzeczne), które nadają węglom aktywnym odpowiednią twardość. Dzięki chaotycznemu rozmieszczeniu warstw grafenowych w przestrzeni i wiązaniom poprzecznym układy pierścieniowe są luźno upakowane, dlatego między nimi istnieją wolne przestrzenie tworząc strukturę porowatą.

Na strukturę porowatą węgla aktywnych składają się połączone ze sobą pory o różnym kształcie i wielkości:

- mikropory, < 2nm,
- mezopory, od 2 do 50nm,

- makropory, > 50nm.

Największą zdolność adsorpcyjną mają mikropory. Jest to spowodowane ich wielkością, która jest porównywalna z wielkością adsorbowanych cząstek. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji odgrywają także rolę głównych arterii transportowych dla adsorbentu, a makropory pełnią głównie funkcję transportową. Struktura węgla aktywnych powoduje, że są one jednymi z bardziej reaktywnych form grafitu. Często wiąże się to dodatkowo z obecnością organicznych grup funkcyjnych na granicach warstw grafenowych.

W skali technicznej węgle aktywne są otrzymywane z bardzo wielu rodzajów materiałów wyjściowych. Prekursorem węgla aktywnego może być m.in. każdy materiał organiczny, który zostanie poddany karbonizacji oraz aktywacji, czyli ekspandowaniu jego powierzchni właściwej. Ze względów ekologicznych duże zainteresowanie budzą materiały węglowe otrzymywane z biomasy. Jako przykłady surowców poddanych karbonizacji, a następnie aktywacji w celu otrzymania materiałów o wysoce rozwiniętej powierzchni, mogą być łupiny orzecha kokosowego (I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, J. Hazard. Mater., 154, 2008:337-346), łupiny nasion słonecznika (R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, Bioresour. Technol., 89, 2003:115-119), łupiny orzecha laskowego (E. Demirbas, N. Dizge, M.T. Sulak, M. Kobya, Chem. Eng. J., 148, 2009:480-487) czy nasiona oliwki (M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri, Ind. Crops. Prod., 23, 2006:23-28). Przykładem wytwarzania materiału węglowego o wysokich parametrach adsorpcyjnych z odpadów drzew rodziny sosnowatych (kory, szyszek, igieł, małych gałęzi bez określenia przybliżonego wzajemnego stosunku poszczególnych składników) jest patent GB 1,020,189 (R. W. Stoertz, W. B. Goodwin GB1020189 (A) - Active carbon, production and use thereof). Materiał węglowy został uzyskiwany poprzez karbonizację w temp. powyżej 815°C (oryginalnie powyżej 1500 °F) oraz aktywację w obecności powietrza w temp 482-538 °C (oryginalnie 900-1000 °F), w obecności pary wodnej, CO₂ lub mieszaniny pary wodnej, CO₂ oraz powietrza w temp 760-982 °C (oryginalnie 1400-1800 °F).

Duża różnorodność węgla aktywnych, a tym samym szeroka gama właściwości fizykochemicznych, chemicznych, mechanicznych przełożyła się na ich zastosowanie w wielu dziedzinach techniki.

Jednym z obszarów, w którym materiały węglowe mają duże zastosowanie jest elektrochemia. Ciągły rozwój elektrochemii jest związany z poszukiwaniami w skali laboratoryjnej i wdrożeniami w przemyśle nowych typów materiałów elektrodowych. Kierunki tych poszukiwań są nastawione na podniesienie efektywności procesu

elektrodowego, a materiały węglowe stanowią ciągle interesujący obszar w tym zakresie. Przykładem może być kondensator elektrochemiczny nazywany niekiedy również superkondensatorem. Jest to urządzeniem, które magazynuje energię elektryczną poprzez ładowanie podwójnej warstwy elektrycznej. Superkondensator zbudowany jest z dwóch elektrod, nieprzewodzącego separatora, kolektorów prądowych oraz elektrolitu. Kondensator elektrochemiczny ze względu na brak zachodzącej reakcji chemicznej w procesie ładowania/wyładowania wykazują się ogromną trwałością cykliczną dochodzącą nawet do miliona cykli (R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 45, 2000:2483-2498). Adsorpcja jonów na powierzchni elektrody prowadzi do gromadzenia ładunku elektrycznego na rozwiniętej powierzchni materiału elektrodowego. Materiał ten musi być stabilny elektrochemicznie i zapewniać rozbudowaną powierzchnię dostępną dla jonów. Determinuje to, bowiem jego odporność na duże obciążenia prądowe oraz uzyskiwane wartości pojemności właściwej oraz ilość energii w przeliczeniu na masę materiału elektrodowego.

Najczęściej używanym materiałem elektrodowym stosowanym w kondensatorach elektrochemicznych jest węgiel aktywny. Rozwinięta powierzchnia materiału umożliwia zgromadzenie w podwójnej warstwie elektrycznej dużego ładunku elektrycznego, który może być uwolniony w czasie poniżej jednej sekundy. Efektem tego jest uzyskanie w tym procesie wysokich wartości mocy. Węgłe aktywne ze względu na brak reakcji faradajowskich zachodzących podczas pracy kondensatora elektrochemicznego są materiałami niezwykle wytrzymałymi na duże obciążenia prądowe. Ładownie oraz wyładowanie podwójnej warstwy elektrycznej nie wpływa na strukturę węgla aktywnego. Nie ulega on przez to destrukcji podczas długiej pracy cyklicznej. Jako przykład można podać patent US2005/0014643 A1 (H. Lini, Ch. Lini. US2005014643 (A1) - Electrochemical double-layer energy storage cells with high energy density and high power density) w którym wykorzystano węgiel aktywny uzyskany z drewna, preferowanego iglastego szczególnie sosnowego na elektrody dodatnią i ujemną w kondensatorze elektrochemicznym. Materiał węglowy uzyskano poprzez karbonizację materiału wyjściowego w temperaturze 500-800 °C, w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację. Aktywację przeprowadzono poprzez działanie parą wodną i/lub dwutlenkiem węgla w temperaturze 800-1100 °C . Uzyskano wartości energii właściwej dla zakresu napięcia 0-2,5V na poziomie 1,680-12,478 Wh/kg (gęstość prądu 1,5 mA/cm²).

Istotą niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania materiału węglowego o rozbudowanej powierzchni z igieł drzew z rodziny sosnowatych zawierającego od 0,01 do 20% ściółki do zastosowań elektrochemicznych m.in. jako elektrody mające zastosowanie w magazynowaniu energii.

Proces otrzymywania węgla aktywnego z igieł drzew z rodziny sosnowatych prowadzi się poprzez: karbonizację materiału wyjściowego w temperaturze 400-700 °C, korzystnie 650 °C w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację. Aktywację przeprowadza się poprzez działanie parą wodną lub dwutlenkiem węgla w temperaturze 400-760 °C korzystnie 725 °C lub zmieszanie zkarbonizowanego materiału z wodorotlenkiem sodu lub potasu w stosunku masowym od 1:30 do 1:1, korzystnie 1:4 a następnie podgrzanie do temperatury od 400-750 °C, korzystnie 700 °C.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty:

- otrzymano węglowy materiał elektroaktywny z odpadowej biomasy,
- możliwe jest wykorzystanie otrzymanego węgla aktywnego jako materiału elektrodowego w elektrolitach wodnych oraz niewodnych, a uzyskiwane wartości energii właściwej w zakresie 0-2,7 V wynoszą ok. 33-37 Wh/kg (ponad 2,5 krotnie więcej niż w przypadku patentu US2005/0014643 A1),
- układ może być obciążany ekstremalnie dużymi gęstościami prądu, do 100 A g⁻¹ zachowując wysoką sprawność elektryczną oraz stabilną pracę cykliczną (50000 cykli ładowania/wyładowania bez zmian w charakterystyce elektrochemicznej materiału),
- zastosowane parametry temperaturowe procesu karbonizacji oraz aktywacji spowodowały obniżenie zużycie energii w trakcie wytwarzania węgla aktywnego w stosunku do patentów wykorzystujących podobny materiał wyjściowy tj. US 2005/0014643 A1 oraz GB 1,020,189.

PRZYKŁAD 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ na właściwości pojemnościowe kondensatora elektrochemicznego, z elektrodami opartymi o węgiel aktywny pozyskany poprzez zkarbonizowanie igieł drzew z rodziny sosnowatych z dodatkiem 10% ściółki w 650 °C, a następnie ich aktywację w 700 °C przy użyciu wodorotlenku potasu w stosunku masowym 4:1 do prekursora węglowego (SRKOH700). Porównawczym materiałem elektrodowym był handlowo dostępny węgiel aktywny (Norit® GSX).

Wykorzystywane były elektrody w kształcie tabletek o masie około 10 mg i geometrycznej powierzchni 0,8 cm² składające się z 85 % wag. masy aktywnej, 10 % wag. materiału wiążącego i 5 % wag. sadzy acetylenowej. Jako elektrolit wykorzystano kwas siarkowy (VI) o stężeniu 1 mol dm⁻³.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie Swagelok[®]. Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu galwanostaticznego ładowania/ wyładowania ($0,1 \text{ A g}^{-1}$ – 10 A g^{-1}). Wartości pojemności [F g^{-1}] dla kondensatorów wykorzystujących węgiel aktywny pozyskany z igieł drzew z rodziny sosnowatych oraz komercyjnie dostępnego węgla aktywnego w środowisku wodnym przedstawiono w tabeli 1. W tabeli podano również uzyskane przez kondensator wartości energii właściwej [Wh/kg].

PRZYKŁAD 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ na właściwości pojemnościowe kondensatora elektrochemicznego, z elektrodami opartymi na węglu aktywnym pozyskanym poprzez zkarbonizowanie igieł drzew z rodziny sosnowatych z dodatkiem 10% ściółki w $650 \text{ }^\circ\text{C}$, a następnie ich aktywację w $700 \text{ }^\circ\text{C}$, przy użyciu wodorotlenku potasu w stosunku masowym 4:1 do prekursora węglowego (SRKOH700). Porównawczym materiałem elektrodowym był handlowo dostępny węgiel aktywny (Norit[®] GSX).

Wykorzystywane były elektrody w kształcie tabletek o masie około 10 mg i geometrycznej powierzchni $0,8 \text{ cm}^2$ składające się z 85% wag. węgla aktywnego, 10% wag. materiału wiążącego i 5% wag. sadzy acetylenowej. Jako elektrolit zastosowano 1 M TEABF_4 w acetonitrylu.

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w systemie Swagelok[®]. Parametry pracy kondensatora wyznaczono przy użyciu galwanostaticznego ładowania/ wyładowania ($0,2 \text{ A g}^{-1}$ – 10 A g^{-1}). Wartości pojemności [F g^{-1}] dla kondensatorów wykorzystujących węgiel aktywny pozyskany z igieł drzew z rodziny sosnowatych oraz komercyjnie dostępnego węgla aktywnego w środowisku organicznym przedstawiono są w tabeli 2. W tabeli podano również uzyskane przez kondensator wartości energii właściwej [Wh/kg].

Tabela 1. Pojemności kondensatorów elektrochemicznych wykorzystujących węgiel aktywny pozyskany z igieł drzew z rodziny sosnowatych w porównaniu do komercyjnie dostępnego węgla aktywnego Norit[®] GSX w $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (zakres napięcia pracy układu $0\text{-}800 \text{ mV}$)

	$C_{\text{Norit}^{\text{®}} \text{ GSX}} [\text{F g}^{-1}]$	$C_{\text{SRKOH700}} [\text{F g}^{-1}]$	$E_{\text{SRKOH700}} [\text{Wh/kg}]$
$0,1 \text{ A g}^{-1}$	98	281	6,24
1 A g^{-1}	89	246	5,47
10 A g^{-1}	67	204	4,37

Tabela 2. Pojemności kondensatorów elektrochemicznych wykorzystujących węgiel aktywny pozyskany z igieł drzew z rodziny sosnowatych w porównaniu do komercyjnie dostępnego węgla aktywnego Norit® GSX w 1M TEABF4 w acetonitrylu (zakres napięcia pracy układu ok. 0- 2700mV)

	$C_{\text{Norit® GSX}} [\text{F g}^{-1}]$	$C_{\text{SRKOH700}} [\text{F g}^{-1}]$	$E_{\text{SRKOH700}} [\text{Wh/kg}]$
$0,2 \text{ A g}^{-1}$	47	152	38,3
1 A g^{-1}	44	157	39,0
10 A g^{-1}	31	137	28,3

REKTOR
 POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

 prof. dr hab. inż. Tomasz Łokygowski