

УДК 621.319

ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ УГЛЕРОД, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ СКОРЛУПЫ ОРЕХОВ МАКАДАМИЯ, ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

© 2019 г. С. Лу^а, К. Сян^{а, **}, В. Чжоу^а, И. Чжу^а, Ю. Хе^а, Х. Чен^{а, *}

^аШкола металлургии и материаловедения, Технологический университет Хунань, Чжучжоу, Хунань, 412007 КНР

*e-mail: lzdxnchh@126.com

**e-mail: 49786669@qq.com

Поступила в редакцию 25.01.2018 г.

После доработки 14.05.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Графеноподобный углерод получен из скорлупы орехов макадамия методом гидротермальной активации и применен для высокоэффективных суперконденсаторов. Для исследования морфологии и микроструктуры материала использованы методы рентгеновской дифрактометрии, спектрометрии комбинационного рассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Экспериментальные результаты показывают, что полученный углерод имеет идеальную графеноподобную структуру с повышенным содержанием микропор и мезопор. Графеноподобный углерод имеет высокую удельную поверхность, составляющую 1057 м²/г, его удельная емкость составляет 251 Ф/г и сохраняется при плотности тока 1 А/г после 1000 циклов, что свидетельствует об устойчивости при циклировании. Можно ожидать, что графеноподобный углерод, полученный из скорлупы орехов макадамия, найдет широкое применение в суперконденсаторах.

Ключевые слова: суперконденсатор, графеноподобный углерод, пористая структура, скорлупа орехов макадамия

DOI: 10.1134/S042485701902004X

1. ВВЕДЕНИЕ

Вследствие быстрого роста рынка аккумулирующих энергию устройств, которые используются, например, в гибридных автомобилях, медицинском оборудовании и электронных изделиях, существует острая потребность в разработке новых устойчивых и перезаряжаемых источников энергии [1, 2]. Высокоэффективные суперконденсаторы могут найти широкое применение в аккумулирующих энергию устройствах благодаря превосходным характеристикам разряда—заряда, высокой энергоемкости, выдающейся циклической устойчивости и нетоксичной природе [3–5]. Однако практическое применение суперконденсаторов может быть ограничено низкой удельной емкостью. Таким образом, существует насущная проблема повышения удельной емкости и циклической устойчивости электродных материалов для высокоэффективных суперконденсаторов [6–8].

В последние годы для суперконденсаторов были применены активированные углеродные материалы, полученные из материалов биомассы, таких как мочалка из люфы [9], листья японского

бересклета [10], банановая кожура [11–13], бобовые отходы [14], арбузная мякоть [15], кукурузные зерна [16, 17] и т. д. Углеродные ресурсы на основе биомассы, полученной из твердых отходов, характеризуются доступностью, низкой стоимостью, простотой получения, и их применение может уменьшать загрязнение окружающей среды. При этом на морфологию такого материала влияет исходная морфология отходов биомассы, а также примеси, оказывающие значительное воздействие на свойства материала. Морфологические модификации этих материалов представляют собой наиболее эффективный путь улучшения их характеристик.

В данной исследовательской работе скорлупа орехов макадамия была выбрана в качестве перспективной исходной биомассы для электродов суперконденсаторов, и графеноподобный углерод был получен простым методом гидротермальной активации. Были систематически исследованы характеристики графеноподобного углерода, такие как пористая структура, поверхностная морфология, распределение пор по размеру, а также электрохимические свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение материалов

Скорлупа орехов макадамия (далее сокращенно называется “скорлупа”) представляет собой сырье, полученное из бытовых отходов. Графеноподобный углерод получали, выполняя следующие простые процедуры. Сначала скорлупу измельчали в порошок, используя шаровую мельницу, далее промывали порошок деионизированной водой и разбавленной хлористоводородной кислотой для удаления некоторых примесей, а затем сушили в течение ночи в сушильной электропечи. Затем 4 г порошка скорлупы и 2 г КОН смешивали с 60 мл деионизированной воды, переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали в электропечи при 180°C в течение 12 ч. Полученный продукт отфильтровывали и высушивали в электропечи. Затем его помещали в рубчатую печь и нагревали при 800°C в течение 2 ч в потоке Ar. Наконец, графеноподобный углерод поочередно промывали HNO₃ (15%) и деионизированной водой, а затем сушили в электропечи.

2.2. Исследование материалов

Рентгеновские дифрактограммы (XRD) получены на дифрактометре Siemens D5000 с источником CuK_α-излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Особую морфологию образцов наблюдали, используя автоэлектронный сканирующий микроскоп (FESEM) JSM-6700F от компании JEOL (Токио, Япония). Изображения методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) получены с помощью микроскопа JEOL 2010, работающего при 200 кэВ. Анализ методом комбинационного рассеяния осуществляли, используя систему Renishaw InVia с длиной волны лазера 514 нм. Анализ методом сорбции азота осуществляли с помощью адсорбционного анализатора Micromeritics ASAP 2020 согласно теории Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ).

2.3. Электрохимическое исследование

Электрохимические свойства графеноподобного углерода исследовали при комнатной температуре с помощью трехэлектродной системы, которой управляла электрохимическая рабочая станция CHI 660E (Shanghai Chen Hua Precision Instruments Co.). Рабочий электрод получали, смешивая 80 мас. % активного материала (графеноподобный углерод), 10 мас. % ацетиленовой сажи и 10 мас. % поливинилиденфторида (PVDF) с N-метилпирролидиноном (NMP) в качестве растворителя. Эту смесь намазывали на пеноникель и полученный образец после высушивания при 80°C в течение ночи в вакуумной печи использо-

вали в качестве рабочего электрода. Измерение электрохимических характеристик в растворе 2 М КОН проводили в трехэлектродной ячейке, содержащей платиновую пластинку в качестве противоиэлектрода и насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.) в качестве электрода сравнения, с помощью циклической вольтамперометрии (CV), гальваностатического заряда–разряда и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS). Измерения EIS осуществляли в диапазоне частот от 0.01 Гц до 100 кГц. Характеристики CV и гальваностатического заряда–разряда исследовали на электрохимической рабочей станции CHI660E в диапазоне потенциалов от –1.0 до 0.0 В.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 представляет полученные методами SEM- и ТЕМ-изображения графеноподобного углерода. Изображения SEM графеноподобного углерода (рис. 1а–1в) показывают, что сверхтонкие графеноподобные углеродные слои образуют структуру рыхлой и пористой пены; кроме того, графеноподобный углерод (рис. 1в) имеет некоторое количество микропор на поверхности сверхтонких углеродных слоев. Сверхтонкие углеродные слои можно легко наблюдать на рис. 1г, 1д. Изображение ТЕМ высокого разрешения (рис. 1е) показывает, что графитизированный углерод внедрен в аморфный углеродный слой. Пористый графеноподобный углерод образуется в результате коррозии под действием КОН при высокой температуре, составляющей 800°C. Пористая графеноподобная структура имеет чрезвычайно большое значение для суперконденсаторов благодаря взаимосвязанным каналам, которые усиливают ионную проводимость внутреннего электролита [18].

Рисунок 2а представляет рентгеновские дифрактограммы графеноподобного углерода. Графеноподобный углерод проявляет широкий пик около 23.4°, отвечающий аморфному углероду, и менее интенсивный пик, наблюдаемый около 43.5°, обусловленный кристаллической плоскостью углерода в sp^2 -гибридизации [19]. Степень графитизации для графеноподобного углерода подтверждают спектры комбинационного рассеяния (рис. 2б), которые предоставляют дополнительное доказательство микроструктуры графеноподобного углерода. Полоса G, наблюдаемая при 1590 см⁻¹, обусловлена графитовой структурой sp^2 , в то время как пик полосы D около 1350 см⁻¹ обусловлен неупорядоченной структурой аморфного углерода [20]. Соотношение (I_G/I_D) интегральных интенсивностей пиков полосы G и полосы D представляет собой степень графитизации графеноподобного углерода. Значение I_G/I_D составляет лишь 1.18, показывая незначительную степень графитизации структуры графеноподоб-

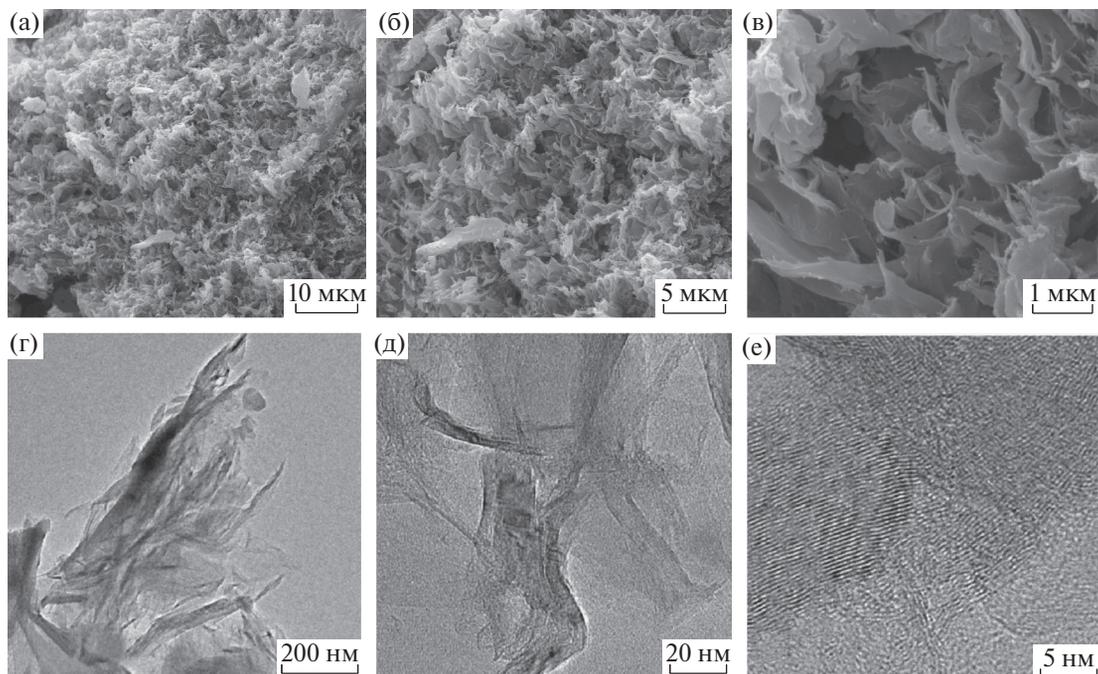


Рис. 1. (а–в) Изображения SEM и (г–е) соответствующие изображения TEM.

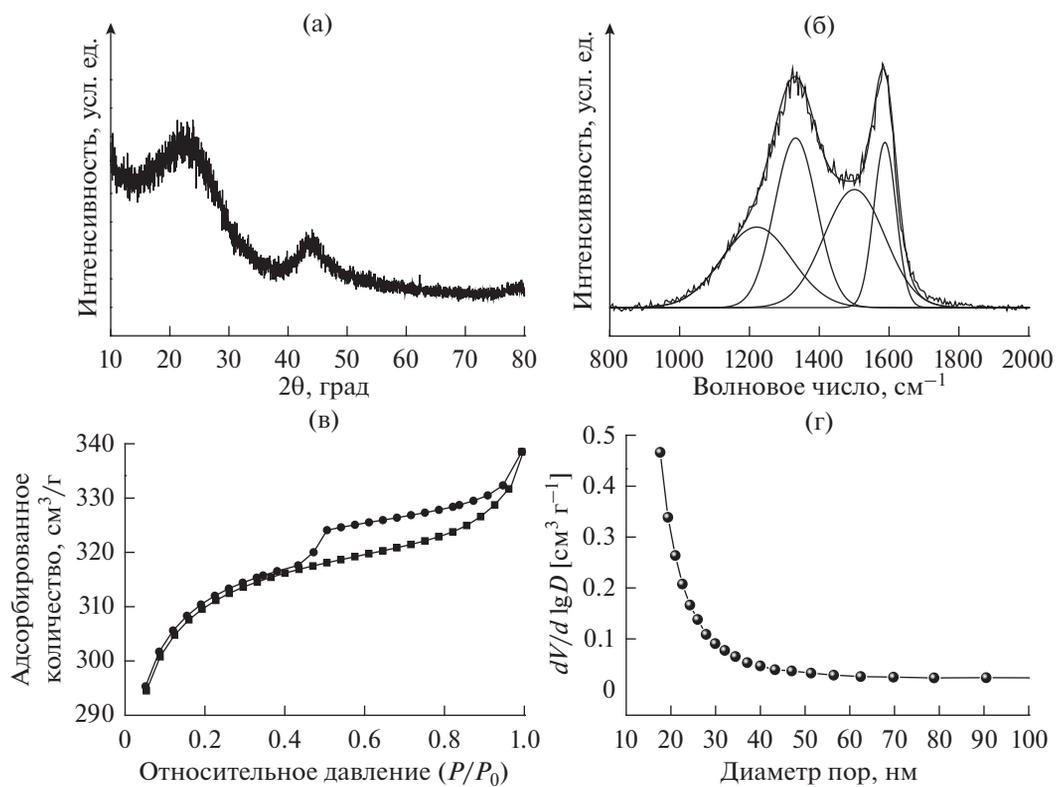


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы (а), спектры комбинационного рассеяния (б), изотермы сорбции азота (в) и распределения пор по размерам, полученные для углеродных материалов из скорлупы (г).

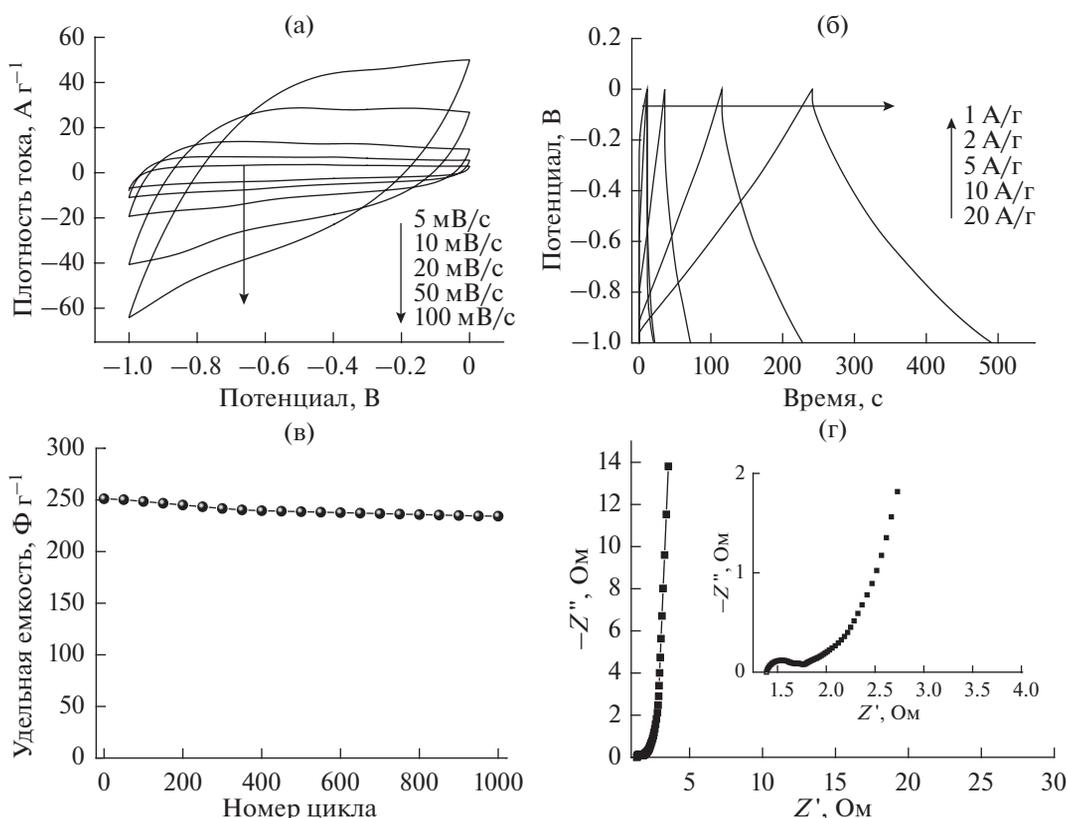


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала (а), гальваностатические кривые заряда–разряда при различных плотностях тока (б), циклирование в течение 1000 циклов заряда–разряда при плотности тока 1 А/г (в), спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот от 0.01 Гц до 0.1 МГц (г).

ного углерода. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния согласуются с данными анализа XRD.

Более подробно структурные характеристики графеноподобного углерода исследовали посредством изотерм адсорбции–десорбции азота, которые представлены на рис. 2в, 2г. Для графеноподобного углерода характерны изотермы типа IV, иллюстрирующие пористую структуру с большим количеством мезопор и небольшим количеством микропор. Пористость графеноподобного углерода связана с активирующим эффектом активатора КОН при высокой температуре. Типичная характеристика типа IV содержит петлю гистерезиса, проходящую от $P/P_0 = 0.4$ до 1.0 на рис. 2с и обусловленную капиллярной конденсацией в мезопористом углероде [21].

Соответствующее распределение пор по размерам представлено на рис. 2г. Следует отметить, что графеноподобный углерод содержит, главным образом, многочисленные мезопоры и малочисленные микропоры. Таким образом, как мезопоры, так и малочисленные микропоры вносят свой вклад в суммарную удельную площадь поверхности, причем графеноподобный углерод

имеет большую удельную площадь поверхности около $1057 \text{ м}^2/\text{г}$ и поровый объем около $1.13 \text{ см}^3/\text{г}$. Большая удельная площадь поверхности, многочисленные мезопоры и высокий поровый объем играют значительную роль в аккумуляровании и переносе заряда и проникновении электролита.

Электрохимические характеристики графеноподобного углерода представлены на рис. 3. Рисунок 3а представляет циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с в диапазоне от -1.0 до 0.0 В, которые снимали в водном растворе электролита (2 М КОН). Все кривые имеют прямоугольную форму при различных скоростях развертки потенциала, что свидетельствует об идеальных характеристиках емкости двойного слоя. Кривые заряда–разряда при различных плотностях тока представлены на рис. 3б. Графеноподобный углерод проявляет значительную емкость вплоть до 251 Ф/г при плотности тока 1 А/г, что превосходит емкость полученных из полипиррола микропористых углеродных наносфер [22]. Кроме того, можно видеть, что все кривые являются почти симметричными и линейно возрастают при плотности тока от 1 до 20 А/г, причем ем-

кость уменьшается соответствующим образом согласно времени разряда. Значительная емкость обусловлена высокой удельной площадью поверхности и уникальными структурными характеристиками графеноподобного углерода.

Срок службы графеноподобного углерода исследовали при плотности тока 1 А/г в течение 1000 циклов, как представлено на рис. 3в. Графеноподобный углерод проявляет удельную емкость 242 Ф/г после 1000 циклов, причем удельная емкость уменьшается лишь на 9 Ф/г (3.6%), показывая высокую циклическую устойчивость. Рисунок 3г представляет спектры электрохимического импеданса графеноподобного углерода в диапазоне частот от 0.01 Гц до 0.1 МГц при потенциале разомкнутой цепи. Для немодифицированного электрода характерен полукруг в высокочастотной области и почти вертикальный наклон в низкочастотной области. Небольшой полукруг графеноподобного углерода (приблизительно 1.5 Ом) свидетельствует о хорошей электропроводности электродных материалов.

4. ВЫВОДЫ

Графеноподобные углеродные материалы получены из скорлупы орехов макадамия гидротермальным методом. Графеноподобный углерод проявляет значительную удельную емкость 251 Ф/г при плотности тока 1 А/г, причем емкость сохраняется на 96.4% после 1000 циклов. Высокие характеристики обуславливают, главным образом, рыхлая и пористая пеноподобная структура и высокая удельная площадь поверхности. Таким образом, графеноподобный углерод является перспективным кандидатом для разработки на его основе высокоэффективных суперконденсаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящую работу поддержали Государственный естественнонаучный фонд Китая (51572079), Естественнонаучный фонд провинции Хунань (2016JJ5008, 2016JJ5041) и Управление образования провинции Хунань (16A055, 17C0476).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simon, P. and Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nature materials*, 2008, vol. 7, p. 845.
- Pech, D., Brunet, M., Durou, H., Huang, P., Mochalin, V., Gogotsi, Y., Taberna, P., and Simon, P., Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nature nanotechnology*, 2010, vol. 5, p. 651.
- Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., and Jang, B.Z., Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano letters*, 2010, vol. 10, p. 4863.
- Li, M., Yu, H., Lu, X.H., Liu, P., Liang, Y., Xiao, J., Tong, Y.X., and Yang, G.W., Amorphous cobalt hydroxide with superior pseudocapacitive performance, *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, p. 745.
- Zhai, Y.P., Dou, Y.Q., Zhao, D.Y., Fulvio, P.F., Mayes, R.T., and Dai, S., Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Advanced materials*, 2011, vol. 23, p. 4828.
- Miller, J.R. and Simon, P., Electrochemical capacitors for energy management, *Science Magazine*, 2008, vol. 321, p. 651.
- Zhai, Y.P., Dou, Y.Q., Zhao, D.Y., Fulvio, P.F., Mayes, R.T., and Dai, S., Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Advanced materials*, 2011, vol. 23, p. 4828.
- Xie, K., Qin, X.T., Wang, X.Z., Wang, Y.N., Tao, H.S., Wu, Q., Yang, L.J., and Hu, Z., Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials. *Advanced materials*, 2012, vol. 24, p. 347.
- Luan, Y.T., Wang, L., Guo, S., Jiang, B.J., Zhao, D.D., Yan, H.J., Tian, C.G., and Fu, H.G., A hierarchical porous carbon material from a loofah sponge network for high performance supercapacitors, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 42430.
- Zhu, L.H., Gao, Q.M., Tan, Y.L., Tian, W.Q., Xu, J.D., Yang, K., and Yang, C.X., Nitrogen and oxygen codoped microporous carbons derived from the leaves of *Euonymus japonicas* as high performance supercapacitor electrode material, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, vol. 210, p. 1.
- Lv, Y.K., Gan, L.H., Liu, M.X., Xiong, W., Xu, Z.J., Zhu, D.Z., and Wright, D.S., A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes, *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, p. 152.
- Emaga, T.H., Bindelle, J., Agneessens, R., Buldgen, A., Wathélet, B., and Paquot, M., Ripening influences banana and plantain peels composition and energy content, *Tropical animal health and production*, 2011, vol. 43, p. 171.
- Subramanian, V., Luo, C., Stephan, A.M., Nahm, K.S., Thomas, S., and Wei, B.Q., Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, p. 7527.
- Ruan, C.P., Ai, K.L., and Lu, L.H., Biomass-derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, p. 30887.
- Wu, X.L., Wen, T., Guo, H.L., Yang, S.B., Wang, X.K., and Xu, A.W., Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors, *ACS nano*, 2013, vol. 7, p. 3589.
- Balathanigaimani, M.S., Shim, W.G., Lee, M.J., Kim, C., Lee, J.W., and Moon, H., Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors, *Electrochem. Commun.* 2008, vol. 10, p. 868.
- Chen, M., Yu, C., Liu, S.H., Fan, X.M., Zhao, C.T., Zhang, X., and Qiu, J.H., Micro-sized porous carbon

- spheres with ultra-high rate capability for lithium storage, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 1791.
18. Wang, L., Mu, G., Tian, C.G., Sun, L., Zhou, W., Yu, P., Yin, J., and Fu, H.G., Porous graphitic carbon nanosheets derived from cornstalk biomass for advanced supercapacitors, *Chem. Sus. Chem*, 2013, vol. 6, p. 880.
 19. Arrebola, J.C., Caballero, A., Hernán, L., Morales, J., Marín, M.O., and Serrano, V.G., Improving the performance of biomass-derived carbons in Li-ion batteries by controlling the Lithium insertion process, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A791.
 20. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., and Poschl, U., Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 1731.
 21. Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamura, K., and Tamon, H., Mesoporous activated carbons from phenolic resins, *Chem. Eng Res. and Design*. 2007, vol. 85, p. 1331.
 22. Su, F.B., Poh, C.K., Chen, J.S., Xu, G.W., Wang, D., Li, Q., Lin, J.Y., and Lou, X.W., Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties, *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, p. 717.