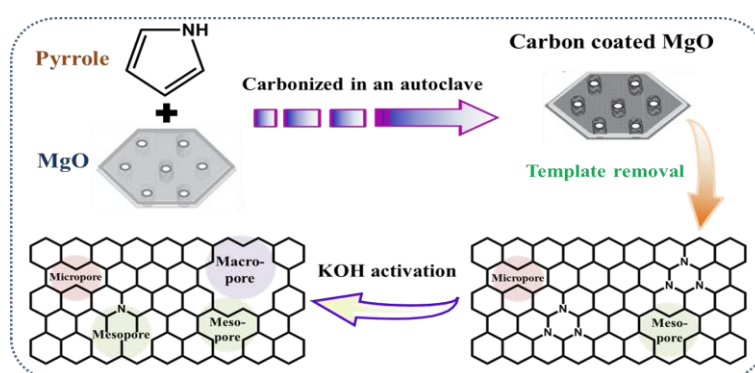


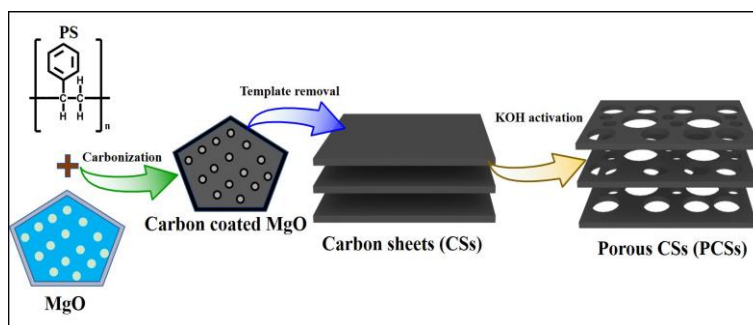
Abstrakt

Superkondensatory wzbudziły zainteresowanie naukowców dzięki szybkiemu ładowaniu / rozładowaniu, ultra wysokiej gęstości mocy, prostemu trybowi działania, doskonałej trwałości i niskim kosztom konserwacji. Ze względu na wysoką powierzchnię właściwą, dobrą przewodność, różne struktury, kontrolowane właściwości powierzchni oraz niski koszt, porowate materiały węglowe (PCM) zostały wskazane jako jeden z najbardziej obiecujących materiałów na elektrody w superkondensatorach. Jednak stosunkowo niska pojemność i gęstość energii ogranicza ich szerokie zastosowanie. Ponieważ działanie superkondensatora zależy głównie od właściwości fizycznych i chemicznych zastosowanych materiałów elektrodowych, wysoce pożądane jest polepszenie dostępnej powierzchni właściwej, przewodności elektrycznej, rozkładu średnic porów i składu pierwiastkowego powierzchni, tak aby odpowiednie urządzenia mogły dawać wysoką gęstość energii i pojemność. W tej pracy przygotowano kilka rodzajów PCM i oceniono ich właściwości elektrochemiczne. Schemat przedstawiono poniżej:



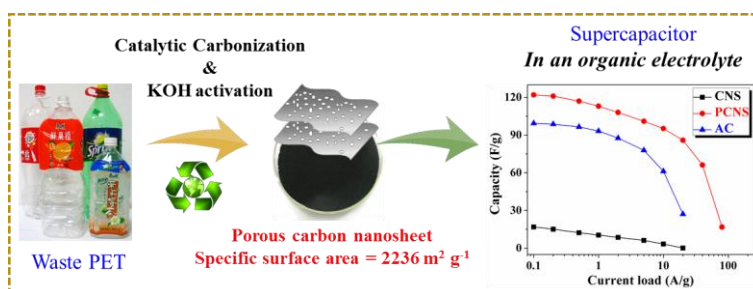
Rys. 1. Schematyczna ilustracja tworzenia hierarchicznych porowatych arkuszy węgla pochodzących z pirolu.

1) Hierarchiczne porowate arkusze węglowe (HPCS) zsyntetyzowano z pirolu poprzez połączenie karbonizacji i aktywacji chemicznej przy użyciu KOH. W odpowiedniej temperaturze 700 °C otrzymany HPCS-700 posiadał wysoką powierzchnię właściwą wynoszącą 2733 m² g⁻¹ i odpowiedni rozkład średnic porów. Elektroda na bazie HPCS-700 wykazywała wysoką grawimetryczną pojemność właściwą (226,4 F g⁻¹) przy szybkości skanowania 1 mV s⁻¹ w konfiguracji dwóch elektrod i 1 M H₂SO₄ jako elektrolit. Wykazała także wysoką stabilność 97,3% początkowej pojemności po 10000 cyklach przy gęstości prądu 10 A g⁻¹.



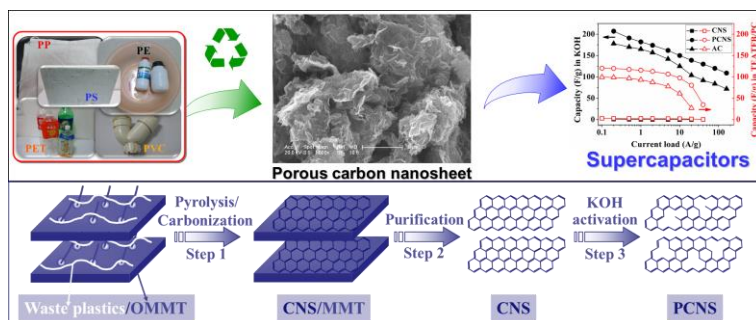
Rys. 2. Schemat syntezy porowatych arkuszy węglowych z polistyrenu.

2) Porowate arkusze węglowe (PCS) pochodzące z polistyrenu (PS) przygotowano za pomocą matrycy MgO połączonej z aktywacją KOH. Szczegółowo zbadano wpływ stosunku KOH do materiału węglowego na morfologię, powierzchnię właściwą i strukturę porów. Najlepsza próbka PCS-3 wykazała pojemności 135 i 97 F g⁻¹ przy szybkości skanowania 1 mV s⁻¹ i gęstości prądu 1 A g⁻¹ w układzie dwóch elektrod z 1M H₂SO₄ jako elektrolit. Wysoką gęstość energii wynoszącą 3,4 W h kg⁻¹ osiągnięto przy odpowiedniej gęstości dużej mocy wynoszącej 250 W kg⁻¹ w elektrolicie wodnym. Po 10000 cyklach ładowania / rozładowania pojemność pozostała na poziomie 92,41%, co świadczy o wyjątkowej stabilności.



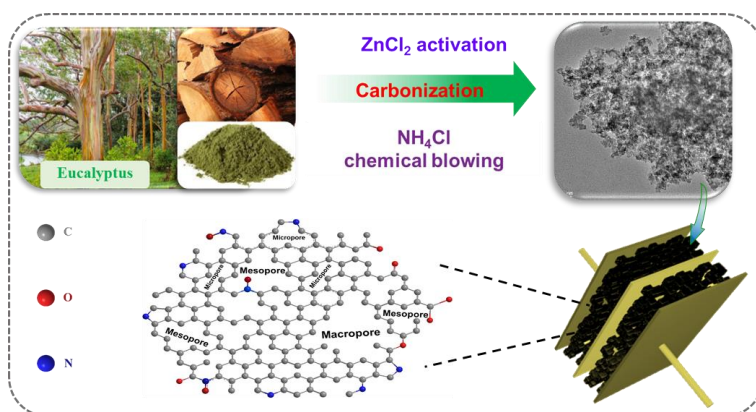
Rys. 3. Schemat pokazujący syntezę porowatych nanopłatek węglowych z odpadowego poli(tereftalanu etylenu).

3) Zużyte butelki po napojach z poli(tereftalanu etylenu) (PET) zostały skutecznie przekształcone w porowate nanopłatki węglowe (PCNS) za pomocą połączonego procesu katalitycznej karbonizacji i aktywacji KOH. PCNS charakteryzował się ultrawysoką powierzchnią właściwą (2236 m² g⁻¹) i hierarchicznie porowatą architekturą. W superkondensatorach może wykazywać wysoką wydajność 169 F g⁻¹ w 6 M KOH i 135 F g⁻¹ w 1 M Na₂SO₄. W elektrolicie organicznym PCNS wykazywał wysoką pojemność 121 F g⁻¹ i odpowiednio wysoką gęstość energii 30,6 Wh kg⁻¹.



Rys. 4. Schematyczna ilustracja przygotowania PCNS ze zmieszanych zużytych tworzyw sztucznych.

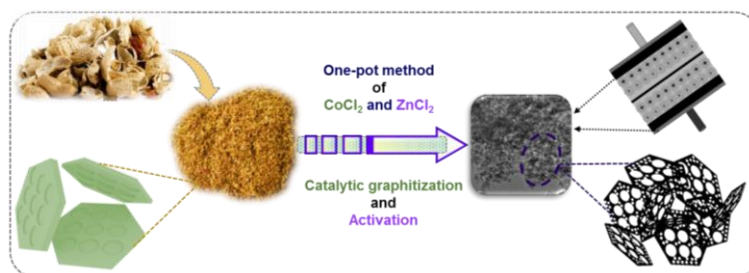
4) PCNS wytworzono przez katalityczne zwęglenie pięcioskładnikowych zmieszanych odpadów z rzeczywistych tworzyw sztucznych na organicznie modyfikowanym montmorylonicie z późniejszą aktywacją KOH. PCNS wykazał hierarchiczną strukturę z częściowo eksfoliowanymi warstwami grafitowymi, wysoką powierzchnią właściwą wynoszącą $2198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i dużą objętością porów $3,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Elektroda PCNS wykazała wysoką wydajność w superkondensatorach: 207 i 120 F g^{-1} przy gęstości prądu wynoszącej $0,2 \text{ A g}^{-1}$ odpowiednio w elektrolicie wodnym i organicznym. Co ważne, elektroda utrzymała wysoką pojemność właściwą wynosząca 150 F g^{-1} (72,5%) i 95 F g^{-1} (79,2%), gdy gęstość prądu wzrosła do 10 A g^{-1} . Zapewniło to nie tylko potencjalny sposób recyklingu zmieszanych odpadów z tworzyw sztucznych, ale także zaproponowało łatwe i zrównoważone podejście do produkcji PCNS na dużą skalę, jako obiecujących materiałów na elektrody do superkondensatorów.



Rys. 5. Schematyczna ilustracja wytwarzania hierarchicznych porowatych węgla domieszkowanych heteroatomami pochodzącymi z eukaliptusa.

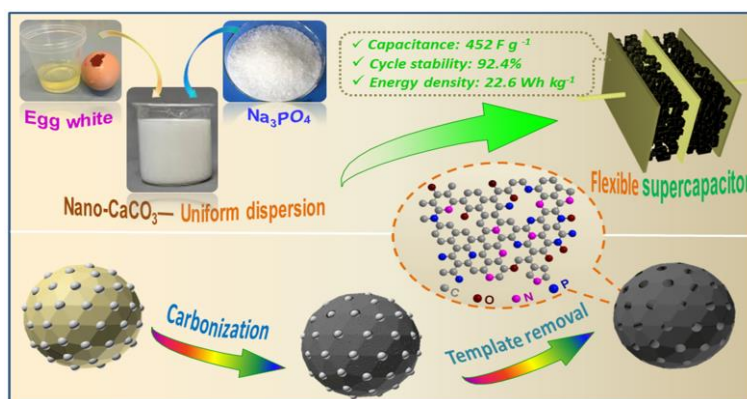
5) Hierarchiczne porowate węgle z eukaliptusa domieszkowane azotem / tlenem (NHPC) przygotowano przez synergistyczne działanie aktywacji ZnCl_2 i przedmuchiwania NH_4Cl .

Dzięki wysokiej powierzchni właściwej, odpowiedniej porowatości i wystarczającemu domieszkowaniu N/O, uzyskane materiały wykazywały wysoką grawimetryczną pojemność właściwą wynoszącą 359 i 234 F g⁻¹ przy 0,5 A g⁻¹ w układach trzy- i dwuelektrodowych w elektrolicie wodnym. Tymczasem w elektrolicie organicznym osiągnięto wysoką stabilność 92% początkowej pojemności przy 10000 cykli przy 10 A g⁻¹ i wysoką gęstość energii 48 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 750 W kg⁻¹. Ta niedroga i łatwa strategia umożliwiła przekształcenie biomasy w materiały elektrodowe o wysokiej wartości dodanej w obszarach magazynowania energii.



Rys. 6. Schematyczna ilustracja przedstawiająca tworzenie hierarchicznych porowatych węgla ze skorup orzecha ziemnego.

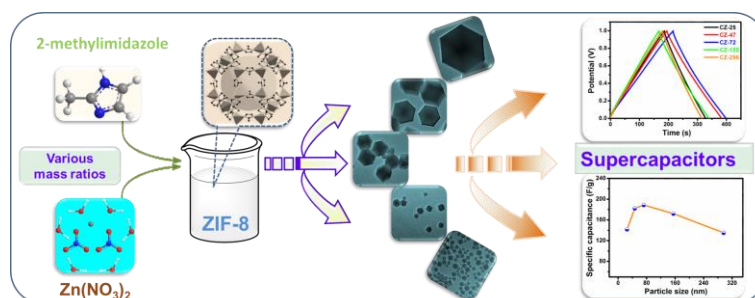
6) Hierarchicznie domieszkowane N/O porowate węgle pochodzące ze skorup orzecha ziemnego (NOHPPC) zostały wytworzone przez połączoną strategię grafityzacji katalitycznej CoCl₂ i aktywacji ZnCl₂. Wysoka powierzchnia właściwa (1745–2257 m² g⁻¹), naturalne domieszkowanie N / O i hierarchiczna porowata struktura wspólnie nadały elektrodom opartym na NOHPPC doskonałe właściwości superkondensatora: wysoka pojemność 343 F g⁻¹ i trwałe działanie w długim cyklu 90,9% retencji pojemności po 10000 cykli w układzie 3-elektrodowym z 6 M KOH, a także lepsza gęstość energii 42 Wh kg⁻¹ przy gęstości mocy 375 W kg⁻¹ w elektrolicie organicznym.



Rys. 7. Schematycznie proces syntezy hierarchicznego porowatego węgla domieszkowanego

N/O/P z białka jaja kurzego.

7) Nano- CaCO_3 zastosowano zarówno jako matrycę, jak i środek aktywujący do syntezy hierarchicznych porowatych węgla 3D z domieszką N/O/P. Roztwór Na_3PO_4 służył jako źródło fosforu i pomocniczy środek dyspergujący ułatwiający tworzenie jednorodnego układu dyspersyjnego złożonego z niełatwo zdyspergowanego nano- CaCO_3 i prekursora węgla (białka jaja). Tak przygotowany materiał węglowy wykazywał wysoką powierzchnię właściwą ($2576 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dobrze zrównoważony PSD o dużej objętości mikroporów ($0,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i domieszkowanie wielu heteroatomów (3,9% N, 12,2% O i 4,1 % P). Były one synergistycznie korzystne dla doskonałej wydajności superkondensatorów: ultrawysokiej pojemności 452 F g^{-1} przy $0,5 \text{ A g}^{-1}$ i doskonałej stabilności cyklicznej 92,4% retencji pojemności po 10000 cyklach przy 10 A g^{-1} w elektrolicie 6 M KOH . Gęstość energii wynosiła $22,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ przy gęstości mocy $225,0 \text{ W kg}^{-1}$ w elektrolicie o odczynie obojętnym $1 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$. Elastyczny symetryczny superkondensator półprzewodnikowy wykonany z materiału węglowego zapewniał wysoką pojemność 166 F g^{-1} , doskonałą elastyczność oraz utrzymanie 86,3% początkowej pojemności przy kącie zgięcia 180° .



Rys. 8. Schematyczna ilustracja wytwarzania węgla pochodzących ze struktur opartych na ZIF-8 o różnych rozmiarach cząstek dla superkondensatorów.

8) Zmieniając stosunek 2-metyloimidazolu do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zsyntetyzowano serię materiałów opartych na ZIF-8 o różnych wielkościach cząstek (od 25 do 296 nm). Odpowiednie PCM uzyskano przez bezpośrednią karbonizację ZIF-8. W oparciu o analizę właściwości strukturalnych i pomiary elektrochemiczne uzyskano optymalną wielkość cząstek ($\sim 70 \text{ nm}$) dla najlepszych osiągnięć superkondensatorów zarówno w elektrolitach kwasowych, jak i zasadowych. Wynik będzie stanowił znaczące odniesienie dla przyszłych prac badawczych związanych z ZIF-8 w celu osiągnięcia doskonałych wyników w superkondensatorach.

Słowa kluczowe: hierarchiczny porowaty węgiel; odpady z tworzyw sztucznych; biomasa; ZIF-8; karbonizacja; aktywacja chemiczna; magazynowanie energii