

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΤΣΙΓΑΡΩΝ ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΟΥΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ

Α. Δημητράκου^{1,2}, Χ. Καραμπίνη², Κ. Δήμος², Γ. Παπαβασιλείου^{3*}

¹ Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 45110, Ελλάδα

² Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

³ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα

(* ipapavas@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η παρασκευή μέσω πυρόλυσης και ενεργοποίησης με ΚΟΗ, ενεργού άνθρακα υψηλής ειδικής επιφάνειας, έχοντας ως πρώτη ύλη βιομάζας αποσίγαρα. Ο ενεργός άνθρακας ή βιοαπανθράκωμα, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ηλεκτροδίων και μελετήθηκε ως προς την ηλεκτροχημική του συμπεριφορά σε συμμετρικούς ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (Symmetrical Electric Double-Layer Capacitors, EDLCs). Η υψηλή ειδική επιφάνεια και η ιεραρχισμένη δομή που παρουσίασαν τα παραγόμενα υλικά είχαν ως αποτέλεσμα την ικανοποιητική τους ηλεκτροχημική συμπεριφορά, με αρκετά καλή σταθερότητα μετά από 10000 κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, ενώ το βιοαπανθράκωμα με τη μέγιστη ειδική επιφάνεια (~4000m²/g) παρουσίασε ειδική χωρητικότητα 221F/g στα 0.5 A/g.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Βιοαπανθρακώματα, φίλτρα τσιγάρων, κυκλική οικονομία, ενεργοποιημένος άνθρακας, συμμετρικοί υπερπυκνωτές.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε χρόνο απορρίπτονται χωρίς έλεγχο στο περιβάλλον περισσότερα από 4 τρισεκατομμύρια αποσίγαρα παγκοσμίως. Τα αποσίγαρα βρίσκονται κυριολεκτικά παντού στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα τα στραγγίσματά τους να απειλούν την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών με μόλυνση [1]. Παράλληλα η ανακύκλωση και αξιοποίηση απορριμμάτων προς δημιουργία νέων χρηστικών υλικών έχει αποκτήσει υψηλό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των πολλαπλών ωφελειών που προσφέρει, με σημαντικότερα την αποφυγή της ρύπανσης του περιβάλλοντος, τη μείωση του όγκου των απορριμμάτων και τη δημιουργία χρήσιμων προϊόντων από πρώτες ύλες μηδενικού κόστους. Αν μάλιστα αυτά συνδυάζονται με προστιθέμενης ή ίσης αξίας τελικά προϊόντα σε σχέση με τα αρχικά, τότε το συνολικό όφελος της διαδικασίας είναι τεράστιο. Τα αποσίγαρα αποτελούνται από τρία μέρη: το φίλτρο, τον εναπομείναντα καπνό και το χαρτί, με το πρώτο να αποτελεί και το κυρίως μέρος του απορρίμματος. Και τα τρία μέρη όμως αποτελούνται αποκλειστικά ή είναι αρκετά πλούσια σε κυτταρίνη. Σε αυτή την κατεύθυνση, φίλτρα από αποσίγαρα, χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ενεργού άνθρακα ακολουθώντας μια τυπική συνθετική πορεία που περιλαμβάνει αρχικά την ανθρακοποίηση των φίλτρων με θερμική κατεργασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε σωληνωτό φούρνο, και έπειτα τη χημική ενεργοποίηση, με δεύτερη θερμική κατεργασία παρουσία περίσσειας ΚΟΗ. Τα τελικά πορώδη υλικά εμφανίζουν πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες που ξεπερνάνε ακόμη και τα 4000 m²/g με ένα δίκτυο μικροπόρων και μεσοπόρων. Αυτά τα χαρακτηριστικά κάνουν τα βιοαπανθρακώματα από φίλτρα τσιγάρων ιδανικούς υποψήφιους για την παρασκευή ηλεκτροδίων σε διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας. Στην παρούσα εργασία τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν σε συμμετρικούς ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (Symmetrical Electric Double-Layer Capacitors, EDLCs) οι οποίοι μελετήθηκαν με μία σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την αξιολόγηση της απόδοσής τους. Για το βιοαπανθράκωμα με ειδική επιφάνεια ~4000m²/g, μέγιστη πυκνότητα ενέργειας 8 Wh/kg, ελήφθη για πυκνότητα ισχύος 50 W/kg. Στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος 2500 W/kg η πυκνότητα ενέργειας διατηρήθηκε στα 4.3 Wh/kg. Επιπλέον, το πείραμα σταθερότητας σε

συνθήκες κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης έδειξε αρκετά καλή σταθερότητα, διατηρώντας την αρχική ειδική χωρητικότητα των 175 F/g σε ποσοστό 85% μετά από 10000 κύκλους, καθιστώντας τα φίλτρα τσιγάρων μία υποσχόμενη πρώτη ύλη για χρήση σε διατάξεις υπερπυκνωτών.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Παρασκευή υλικού

Τα βιοαπανθρακώματα από φίλτρα τσιγάρων παρασκευάστηκαν σε δύο στάδια. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η ανθρακοποίηση των φίλτρων με θερμική κατεργασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου σε σωληνωτό φούρνο στους 500 °C για 1 ώρα με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Ακολούθησε η χημική ενεργοποίηση με KOH σε αναλογίες μάζας KOH/C= 5/1 (KD039), KOH/C= 6/1 (KD059) και KOH/C= 7/1 (KD069) και θερμική κατεργασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου σε σωληνωτό φούρνο στους 800 °C για 1 ώρα με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min. Τα υλικά εκπλύθηκαν με υπερκάθαρο νερό και αραιό διάλυμα HCl και διηθήθηκαν και στη συνέχεια παρελήφθησαν σε μορφή σκόνης έπειτα από ξήρανση στους 100 °C.

Παρασκευή ηλεκτροδίου

Για την παρασκευή ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται φύλλο άνθρακα με διπλή επίστρωση γραφίτη, ο οποίος λόγω της λείας επιφάνειας συνεισφέρει στην ομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού και στην αύξηση της αγωγιμότητας. Για την προσκόλληση του ενεργού υλικού στο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό (binder) 5% PVDF/NMP. Ο σκληρός άνθρακας αναμειγνύεται μηχανικά μέσω ball milling με ποσότητα αγωγίμου άνθρακα (Vulcan) για την αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια παρασκευάζεται αιώρημα σκληρού άνθρακα/Vulcan/binder (80:10:10 weight ratio) σε διαλύτη NMP. Το carbon paper τοποθετείται σε vacuum table το οποίο θερμαίνεται στους 130°C. Η εναπόθεση του αιωρήματος του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου γίνεται με τη χρήση πινέλου, έως την επίτευξη κατάλληλης φόρτισης σε ενεργό υλικό (~3 mg/cm²), ενώ το τελικό ηλεκτρόδιο θερμαίνεται για 2h μετά το τέλος της εναπόθεσης έως ότου εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικού

Οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου στους 77 K κατεγράφησαν στο ποροσίμετρο Novatouch LX2 της Quantachrome. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε εύρος σχετικών πιέσεων P/P_0 ώστε να ικανοποιούνται τα 4 κριτήρια συνέπειας της μεθόδου [4]. Οι κατανομές πόρων κατασκευάστηκαν με χρήση του υπολογιστικού μοντέλου Quenched solid Density Functional Theory (QSDFT) για άζωτο και προσρόφηση σε άνθρακα. Τα υλικά απαερώθηκαν στους 150 °C για 24 ώρες υπό υψηλό κενό προ της μέτρησης. Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στον στοιχειακό αναλυτή vario MICRO cube CHNS της elementar.

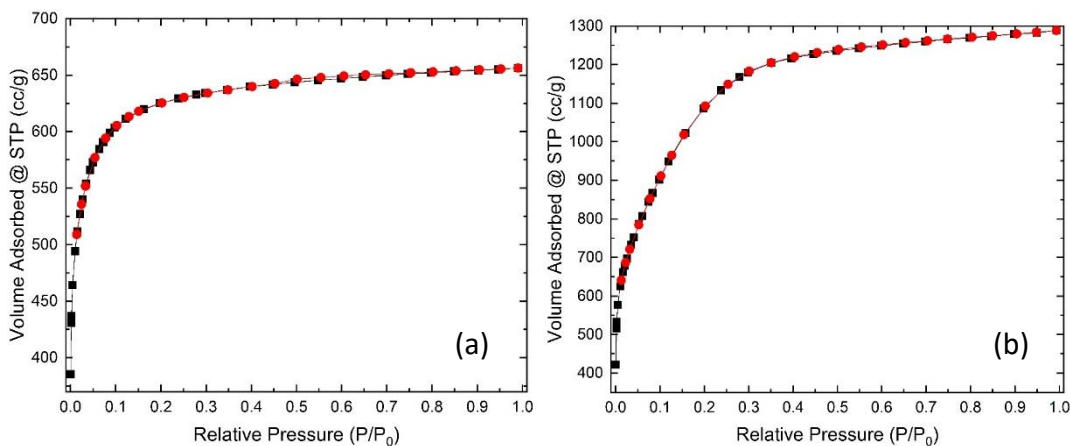
Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός υλικού

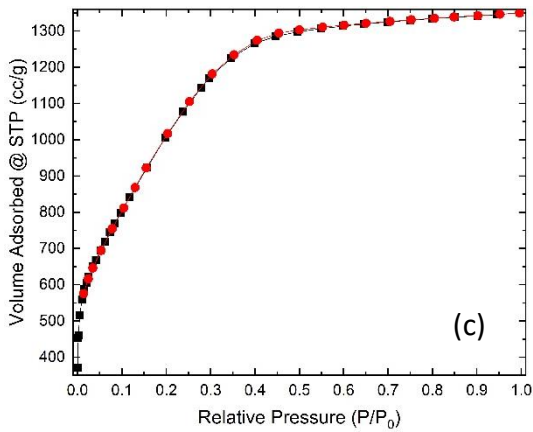
Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις δύο ηλεκτροδίων ή αλλιώς ημι-κελίας (half-cells ή T-cells) της Swagelok, όπου τα δύο ηλεκτρόδια είναι απολύτως συμμετρικά (σε βάρος του ενεργού υλικού του σκληρού άνθρακα), ενώ όλα τα ηλεκτρόδια είχαν τελική φόρτιση ενεργού υλικού ~3 mg cm⁻² και κόπηκαν σε στρογγυλά δισκία με διαστάσεις d=12mm. Ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια τοποθετούνται δύο υδρόφιλοι διαχωριστές (separators) Celgard[®] 3501, Microporous Membrane (Trilayer Porous Membrane). Οι διαχωριστές

κόβονται σε κατάλληλες διαστάσεις ($d=13\text{mm}$) και πριν χρησιμοποιηθούν στη συναρμολόγηση του υπερπυκνωτή εμποτίζονται με τον ηλεκτρολύτη (6M KOH) για 2h. Η αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς (ειδική χωρητικότητα, μηχανισμός φόρτισης/εκφόρτισης, προσδόκιμο ζωής κ.ά.) των ηλεκτροδίων των υπερπυκνωτών πραγματοποιήθηκε με γαλβανοστατικές μετρήσεις με τη χρήση ενός συστήματος δοκιμών μέτρησης μπαταριών battery tester, BaSyTec CTS Lab, τόσο εφαρμόζοντας διαφορετικούς ρυθμούς φόρτισης/εκφόρτισης (0.2 A/g-10 A/g) όσο και σε συνθήκες σταθερότητας για 10000 γαλβανοστατικούς κύκλους με σταθερό ρυθμό (2A/g). Προκειμένου να επιτευχθεί περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του χημικού παράγοντα ενεργοποίησης στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά των υλικών, συλλέχθηκαν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα των τριών διαφορετικών ηλεκτροδίων KD039, KD059 και KD069 για διάφορους ρυθμούς σάρωσης, σε ένα εύρος δυναμικού 0- 1 V, μέσω ενός ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT, πριν και μετά το πείραμα σταθερότητας.

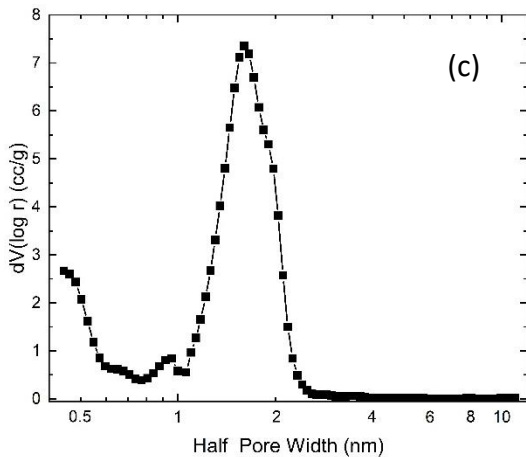
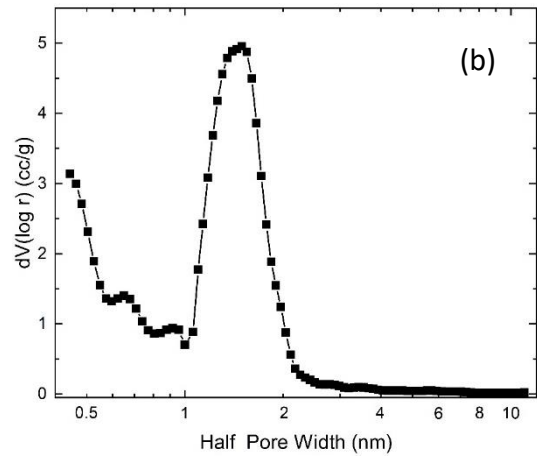
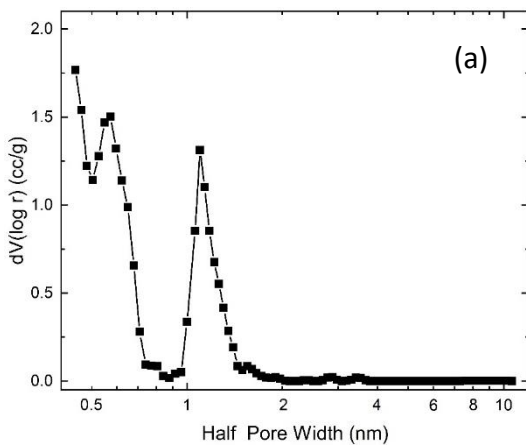
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τη στοιχειακή ανάλυση των υλικών, προκύπτει ότι τα τελικά βιοαπανθρακώματα αποτελούνται κυρίως από άνθρακα σε ποσοστά από 90 ως 95%, με 5 ως 8% οξυγόνο και ποσοστά κάτω του 1% για λοιπά στοιχεία όπως N, H και S. Τα τελικά πορώδη υλικά εμφανίζουν πολύ υψηλές ειδικές επιφάνειες που ξεπερνάνε ακόμη και τα 4000 m^2/g και απαρτίζονται από ένα δίκτυο μικροπόρων και μεσοπόρων. Στα Σχήματα 1 και 2, παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου και οι κατανομές πόρων αντίστοιχα. Οι ισόθερμες κατατάσσονται ως τύπου I(b), που είναι χαρακτηριστικός της προσρόφησης Langmuir σε ενεργούς άνθρακες. Με εφαρμογή της θεωρίας BET προκύπτουν ειδικές επιφάνειες ίσες με 2446 m^2/g για το υλικό KD039 (KOH/C: 5/1), 4016 m^2/g για το υλικό KD059 (KOH/C:6/1) και 3820 m^2/g για το υλικό KD069 (KOH/C:7/1).





Σχήμα 1. Ισοθέρμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου των βιοαπανθρακωμάτων (a) KD039, (b) KD059 και (c) KD069.

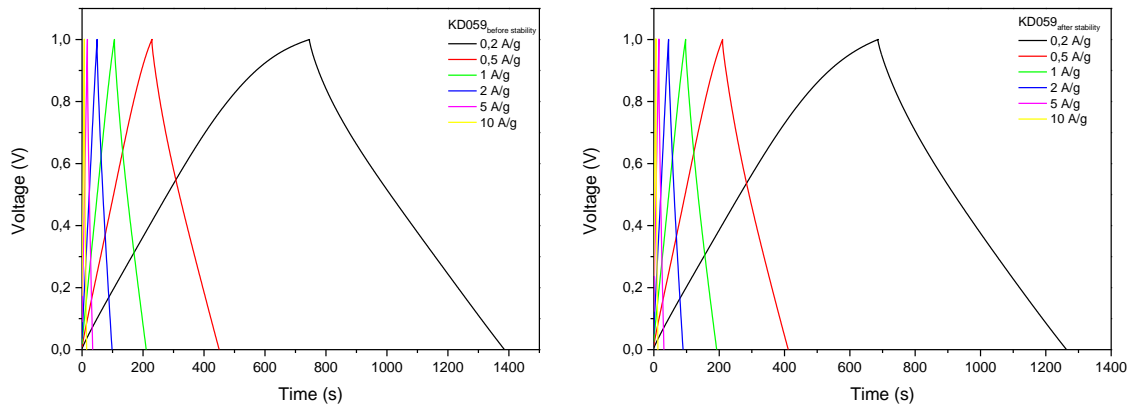


Σχήμα 2. Κατανομές πόρων με τη μέθοδο QSDFT βιοαπανθρακωμάτων (a) KD039, (b) KD059 και (c) KD069.

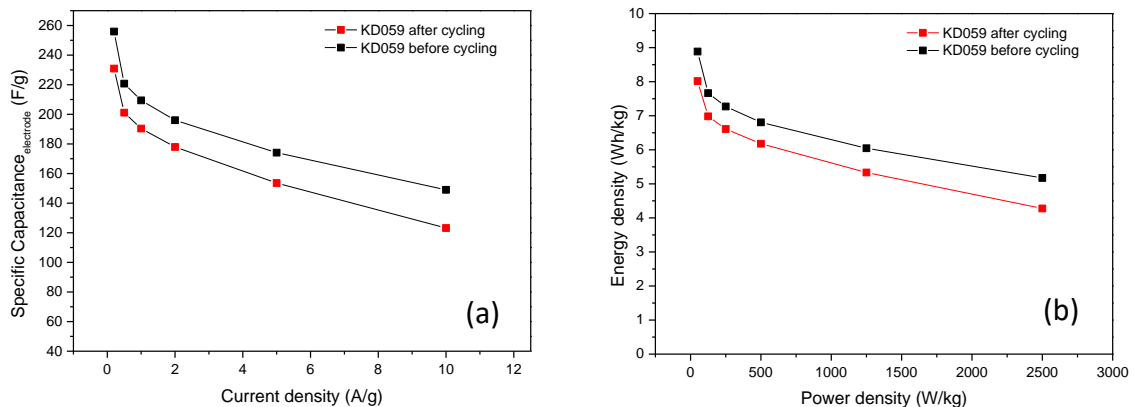
Όπως προκύπτει και από τις κατανομές πόρων, τα τελικά υλικά είναι ιεραρχημένα, εμφανίζοντας διτροπική κατανομή, με πόρους τόσο στη μικροπορώδη περιοχή όσο και στη μεσοπορώδη, με τη δεύτερη να ενισχύεται με αυξανόμενο λόγο μάζας KOH/C, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη μορφή των ισοθέρμων. Η ιεραρχημένη δομή των υλικών είναι επιθυμητή για την εφαρμογή τους σε ηλεκτροχημικές διατάξεις υπερπυκνωτών, καθώς ο μηχανισμός αποθήκευσης ενέργειας των υλικών άνθρακα και συνεπώς η χωρητικότητα, εξαρτώνται από τον σχηματισμό ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η διαθέσιμη επιφάνεια προς τον ηλεκτρολύτη, για τη συσσώρευση περισσότερου

φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, επηρεάζεται όχι μόνο από την ειδική επιφάνεια, αλλά και από το μέγεθος, το σχήμα και την κατανομή των πόρων και πρέπει να μένει σταθερή μετά από αρκετές χιλιάδες κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης.

Είναι φανερό από τις γαλβανοστατικές καμπύλες φόρτισης -εκφόρτισης, για διάφορες πυκνότητες ρεύματος, ότι τα παραγόμενα βιοαπανθρακωμάτα έχουν αρκετά σταθερή δομή καθώς δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή πριν και μετά το πείραμα σταθερότητας των 10000 κύκλων. Συνεπώς η διάρκεια ζωής τους είναι μεγάλη χωρίς σημαντική υποβάθμιση της χωρητικότητάς τους.



Σχήμα 3. Καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης του ηλεκτροδίου KD059, για ρυθμούς 0.2-10 A/g, πριν και μετά το πείραμα σταθερότητας.



Σχήμα 4. Ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου KD059, (a) ειδική χωρητικότητα σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος και (b) διάγραμμα Ragone.

Για το ηλεκτρόδιο KD059, μέγιστη πυκνότητα ενέργειας 8 Wh/kg, ελήφθη για πυκνότητα ισχύος 50 W/kg, ενώ στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος 2500 W/kg η πυκνότητα ενέργειας διατηρήθηκε στα 4.3 Wh/kg. Επιπλέον, το πείραμα σταθερότητας σε συνθήκες κύκλων φόρτισης/εκφόρτισης έδειξε

αρκετά καλή σταθερότητα, διατηρώντας την αρχική ειδική χωρητικότητα των 175 F/g σε ποσοστό 85% μετά από 10000 κύκλους καθιστώντας τα φίλτρα τσιγάρων μία υποσχόμενη πρώτη ύλη για χρήση σε διατάξεις συμμετρικών υπερπυκνωτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Yu C, Hou H, Liu X, Han L, Yao Y, Dai Z and Li D (2018) *The Recovery of the Waste Cigarette Butts for N-Doped Carbon Anode in Lithium Ion Battery*. *Front. Mater.* 5:63. DOI: 10.3389/fmats.2018.00063
- [2] Y.-F. Wu, Y.-C. Hsiao, Y.-J. Ou, S. Kubendhiran, C.-Y. Huang, S. Yougbaré, L.-Y. Lin (2022) *Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors*. *J. Energy Storage.* 54, 105379, DOI: 10.1016/j.est.2022.105379
- [3] D.A. Gómez-Gualdrón, P.Z. Moghadam, J. Hupp, O. Farha, R. Snurr (2016) *Application of Consistency Criteria To Calculate BET Areas of Micro- And Mesoporous Metal–Organic Frameworks*. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 215-224, DOI: 10.1021/jacs.5b10266