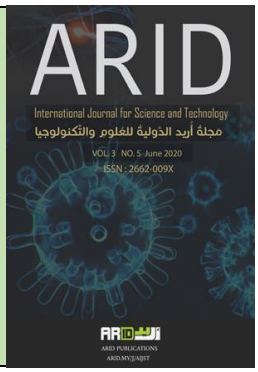
ARID Journals

ARID International Journal for Science and Technology (AIJST)
ISSN: 2662-009X

Journal home page: http://arid.my/j/aijst



مَجلةُ أُريد الدَّوليةُ للعُلومِ والتِّكنولوجيا

العدد 5 ، المجلد 3 ، حزيران 2020 م

Supercapacitors by Recycling Technologies: Economic and Environmental Aspects

Gomaa A. M. Ali

Chemistry Department, Faculty of Science, Al–Azhar University, Assiut 71524, Egypt

المكثفات فائقة السعة بتقنيات إعادة التدوير: أبعاد بيئية واقتصادية

جمعة عبدالجواد محمد علي

قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة الأزهر بأسيوط مصر

gomaasanad@azhar.edu.eg

https://arid.my/0001-5452

https://doi.org/10.36772/arid.aijst.2020.355

ARTICLE INFO
Article history:
Received 03/03/2019
Received in revised form 23/02/2020
Accepted 20/03/2020
Available online 15/06/2020

Abstract

Nowadays, mankind is in urgent need of energy generation and storage systems. The supercapacitor is one of the important types of storage systems. The high cost of obtaining capacitor electrodes is the reason behind the researchers' attempts to find low-cost sources. The researchers have prepared a variety of single component and hybrid electrodes by recycling various environmental wastes. The obtained materials exhibited excellent behavior in the storage of electrical energy. In this paper, we reviewed various methods of some metal oxides (such as manganese and cobalt oxides) and carbon nanosphere from environmental wastes. For example, nanoflower manganese dioxide was prepared by electrodeposition of a solution prepared from the dry batteries and gave a specific capacitance of 208.5 F/g. Carbon nanosphere was also prepared by recycling agricultural palm leaves residues and gave a specific capacitance of 309 F/g.

Keywords: Supercapacitor, Energy storage, Recycling, Environmental waste, Nanomaterials

الملخص

باتت حاجة البشرية ملحة في الحصول على أنظمة توليد وتخزين للطاقة. تأتي المكثفات فائقة السعة على صدارة أنظمة التخزين الكهربية. غلاء أسعار وارتفاع تكاليف الحصول على أقطاب المكثفات أدى إلى البحث عن مصادر أقل تكلفة. تمكن الباحثون من تحضير أقطاب متنوعة فردية التركيب ومهجنة بإعادة تدوير المخلفات البيئية المختلفة. أظهرت المواد المحضرة سلوكاً متميزاً في تخزين الطاقة الكهربية. نستعرض في هذا البحث طرق مختلفة لتحضير الكربون أكاسيد بعض الفلزات مثل أوكسيد المنجنيز والكوبالت من مخلفات بيئية عديدة. فمثلاً تم تحضير أوكسيد المنجنيز الثنائي النانوي ذو هيئة تشبه الزهرة بطريقة الترسيب الكهربي لمحلول محضر من تدوير البطاريات الجافة وأعطى سعة تخزينية تقدر ب 208.5 فاراد لكل جرام. وتم أيضاً تحضير الكربون النانوي بإعادة تدوير مخلفات أوراق النخيل الزراعية وأعطى سعة تخزينية للطاقة الكهربية تقدر ب 309 فاراد لكل جرام.

كلمات مفتاحية :المكثفات فائقة السعة، تخزين الطاقة، إعادة التدوير، المخلفات البيئية، المواد النانومترية.

مقدمة

نظرا للتزايد السكاني العالمي المطرد والاعتماد المباشر والضروري على الأجهزة الكهربية فإن تطوير أنظمة فعالة لتخزين الطاقة أصبح بالغ الأهمية في تلبية متطلبات البشرية. تعدُّ البطاريات من أشهر أنظمة تخزين الطاقة لكن تدريجياً ستقارب على التلاشي نتيجة ضعف الثباتية (بضعة آلاف من المرات) وطول مدة الشحن (عشرات الدقائق). من ناحية أخرى، المكثفات الفائقة لها ثباتية عالية وتتميز بقابليتها على الشحن السريع (بضع ثواني). في الوقت الحاضر تركزت البحوث على إنتاج أقطاب مناسبة من المواد النانوية المتقدمة التي لها خواص تركيبية وسطحية جيدة وبالتالي ينعكس على سلوكها الكهربي. تهدف هذه الدراسة إلى سرد طرق تحضير مختلفة لمواد نانوية حديثة تستخدم في صناعة المكثفات فائقة السعة. تركز الدراسة على طرق التحضير بتقنيات إعادة التدوير للنفايات البيئية مما يعدُّ مصدراً قليل التكلفة للحصول على تلك المواد الهامة.

2. المكثفات: أنواعها وفكرة عملها

المكثف الكهربي هو عنصر كهربائي يتكون من لوحين معدنيين يستخدمان لتخزين الشحنات الكهربائية. المكثفات العملية لها أشكال كثيرة، ولكن كل منها يحتوي على اثنتين من الموصلات الكهربائية المفصولة عن بعضهما بمادة عازلة. المكثفات الكهروكيميائية أو المكثفات الفائقة يمكن تصنيفها تبعا لنوع مادة القطب إلى ثلاث فئات: المكثفات الكهروكيميائية مزدوجة الطبقة والمكثفات الكاذبة والمكثفات المختلطة أو المهجنة. في النوع الأول تعتمد ميكانيكية تخزين الشحنة الكهربية على تراكم ايونات المحلول المشحونة في شكل طبقات على سطح مادة القطب التي تكون عبارة مادة كربونية لما تتمتع به من مساحة سطحية عالية [1]. في هذا النوع تكون الثباتية (عمر الاستخدام) طويل جدا نظرا لأن مادة القطب لاتزال محتفظة بتركيبها وشكلها الخارجي. في النوع الثاني أكاسيد الفلزات والبوليمرات الموصلة يعتبران أهم المواد المستخدمة وتعتمد الميكانيكية على تفاعل أكسدة وإختزال لمادة القطب وهذا وإن كان ينتج شحنات ومن ثم سعة عالية تصل إلى مئات أو ألاف الفارادات إلا أنه يصيب مادة القطب بتغيير ولو بسيط في التركيب والشكل المورفولوجي الأمر الذي يؤثر سلباً على ثباتية المكثف [2]. ومن هنا بدأ البحث والتطوير للنوع الثالث وهو الأقطاب المهجنة التي تتألف من المواد الكربونية التي تعطي الثباتية العالية وأكاسيد الفلزات التي تعطي السعة [3, 4]. تقسم المكثفات فائقة السعة من حيث التصميم إلى نوعين وهما متماثلة وغير متماثلة. في المكثفات المتماثلة يكون كلا القطبان متماثلين (نفس المادة) أما في غير المتماثلة فيكون كل من القطبين من مادة مختلفة [5-7]. مثلا يكون أحد القطبين جرافين والآخر أوكسيد كوبالت. تتنوع المحاليل المستخدمة في المكثفات الفائقة فيستخدم المائي منها والعضوي والأيوني. المحاليل المائية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم (قاعدي) وحمض الكبريتيك (حامضي) وكبيرتات الصوديم (متعادل). رغم أن هذا النوع شائع الاستخدام إلا أن الجهد الناتج عنه محكوم بجهد التحلل المائي حوالي 1.23 فولت لذا يحد من

الحصول على طاقة كبيرة مخزنة. وتصل المحاليل العضوية إلى مدى جهدي أعلى حوالي 2.7 فولت أما الأيونية فقد تصل إلى 4.0 فولت.

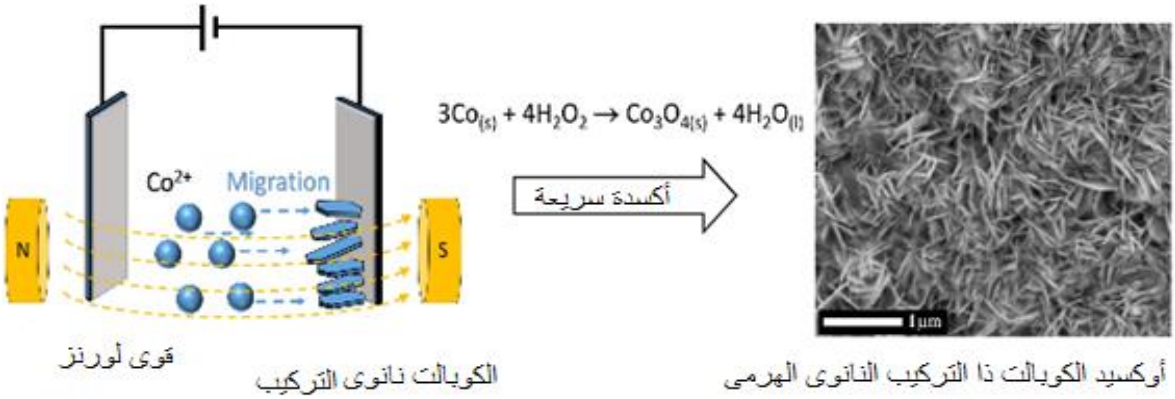
3. الأقطاب: خواصها وطرق تحضيرها

تم تحضير العديد من المواد ودراسة سلوكها كأقطاب لمكثفات فائقة السعة على سبيل المثال من المواد الكربونية: الجرافين وأنابيب الكربون أحادية ومتعددة الجدار والكربون النانوي والكربون المنشط ومن أكاسيد الفلزات: أوكسيد النيكل والكوبالت والمنجنيز وغيرها ومن البوليمرات: البولي انيلين وغيره، ومن المواد المهجنة: أوكسيد المنجنيز/جرافين وأوكسيد الكوبالت/سليكا وأوكسيد النيكل/أنابيب الكربون النانوية وغيرها. رغم التطور العظيم في تحضير هذه المود معملياً إلا أنه يعد تكاليف التحضير وارتفاع سعر المواد الأولية عائقا أمام إنتاج هذه المواد على نطاق صناعي. لذا وجب التفكير في مصدر بديل ورخيص للحصول على بعض المواد التي تستخدم كأقطاب لمكثفات فائقة السعة.

4. إعادة التدوير

4.1 أوكسيد الكوبالت النانوي من تدوير بطاريات الليثيوم

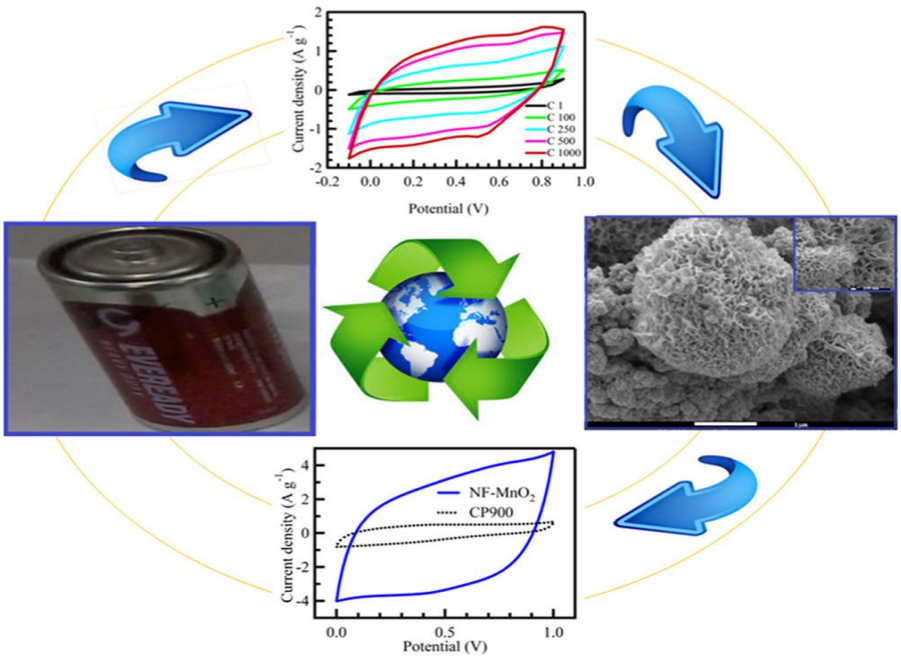
تم تحضير أوكسيد الكوبالت نانوي التركيب من بطاريات الليثيوم المستهلكة بواسطة تأثير المجال المغناطيسي [8]. تعد هذه الطريقة في حد ذاتها خطوة ذات أبعاد اقتصادية وبيئية، حيث بدلا من استخدام مصادر عالية الثمن لتحضير أوكسيد الكوبالت تم استخدام النفايات من البطاريات التالفة المستهلكة الذي يعد بدوره بعد بيئي في الحفاظ على بيئة آمنة وصحية بتخليصها من تلك النفايات الضارة. في وجود المجال المغناطيسي ، يتم تكوين هياكل أوكسيد الكوبالت النانوية الهرمية المحددة بشكل جيد مع تكوين سطح كهربي عالي خلال عملية الترسيب الكهربي. هنا نقطة قوية وجديدة بحثياً وهي إضافة تأثير المجال المغناطيسي إلى تأثير المجال الكهربي في عملية الترسيب. يُظهِر التحليل الكهروكيميائي عن طريق قياس قياس الجهد الدوري وقياس الشحن والتفريغ الجلفاني أن البنية النانوية لأوكسيد الكوبالت المحسنة تُظهِر قدرات تخزين ممتازة للتخزين قدرها 1273 فاراد لكل جرام أي ما يقرب من 4 مرات أعلى من أوكسيد الكوبالت المرسب كهربياً بدون تأثير المجال المغناطيسي. كما أظهر أوكسيد الكوبالت الإستقرار العالي في البنية النانوية مع الإحتفاظ بنسبة 96٪ من السعة عند 5000 دورة شحن/تفريغ. أوصت الدراسة بتحضير أوكسيد الكوبالت من بطاريات الليثيوم المستهلكة بالترسيب الكهربي في وجود مجال مغناطيسي وتطبيقه في تصنيع المكثفات فائقة السعة لتخزين الطاقة الكهربية. الشكل 1 يوضح عملية التحضير باختصار [8].



الشكل (1): تدوير بطاريات الليثيوم التالفة إلى أوكسيد كوبالت نانوي التركيب. (منسوخ مع التصريح [8] حقوق النشر (2018) الجمعية الأميريكية للكيمياء)

4.2 أوكسيد المنجنيز النانوي من تدوير البطاريات الجافة:

تم تحضير أوكسيد المنجنيز النانوي من المخلفات البيئية (البطاريات الجافة التالفة) بطرق إعادة التدوير التي تساهم في علاج مشاكل بيئية. في أحد الدراسات تم التحضير بإذابة كل المسحوق المستخرج من البطاريات في حمض الكبريتيك ومن ثم تطبيق تياركهربي قدره 0.15 أمبير لكل سم^2 ليتم ترسيب أيونات المنجنيز المذابة في شكل أوكسيد المنجنيز النانوي ذو هيئة تشبه الزهرة [9]. وتم فحص التركيب الكيميائيي والمورفولوجي بعدة طرق تحليلية. وتم تطبيق المواد المحضرة كأقطاب في صناعة مكثفات فائقة السعة. بقياس الشحن والتفريغ الجلفاني أظهرت المواد المحضرة سلوكا ممتازاً وقدرة عالية على تخزين الطاقة الكهربية (208.5 فاراد لكل جرام). وفي دراسة أخرى تم معالجة المسحوق المستخلص من البطارية التالفة حرارياً عند 900 درجة مئوية ثم طلائه على أقطاب موصلة وتطبيق القياس الجهد الدوري في المدى من -0.1 إلى 0.9 فولت لمدة 1000 دورة. وتم الحصول على أوكسيد المنجنيز النقى ذو هيئة تشبه الزهرة والذي أعطى خواص كهروكيميائية فريدة (309 فاراد لكل جرام والتي تم حسابها من قياس زمن الشحن والتفريغ الجلفاني للشحنة الكهربية في مدى معين من الجهد الكهربي المطبق). الشكل 2 يوضح خطوات العملية باختصار [10].

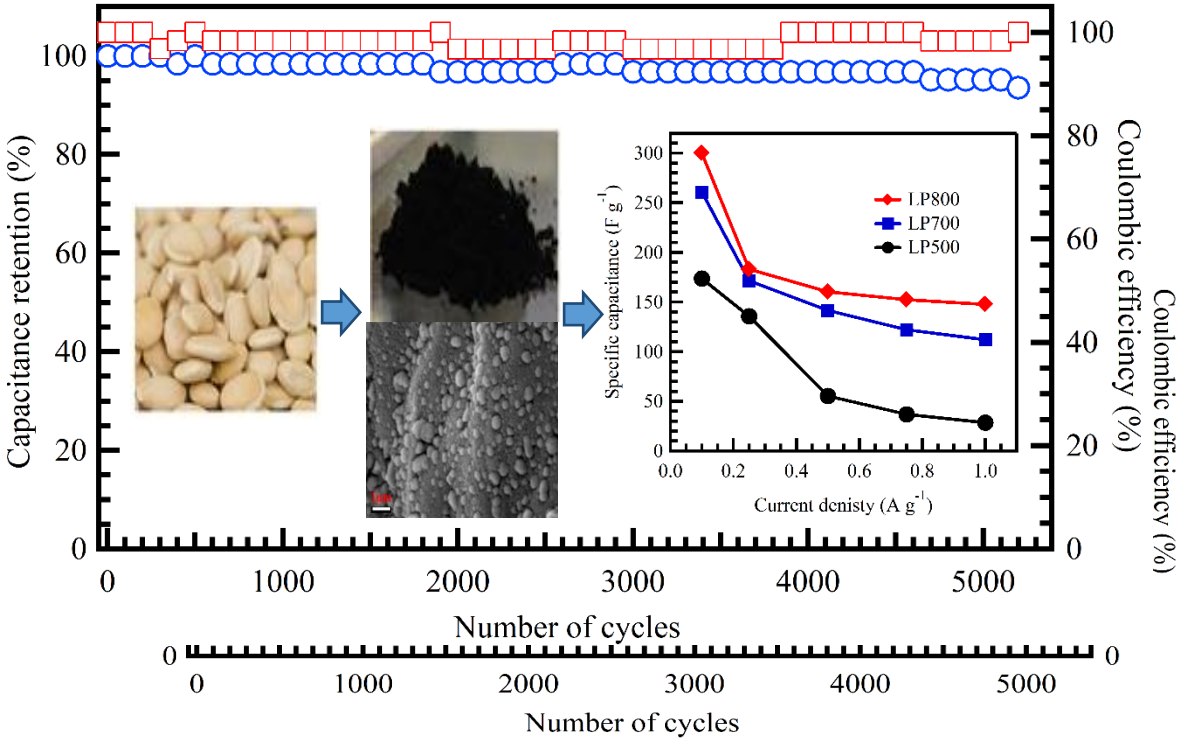


الشكل (2): تدوير البطاريات التالفة إلى أوكسيد منجنيز نانوي التركيب. (منسوخ مع التصريح [10] حقوق النشر (2017) السيفير)

4.3 الكربون النانوي من تدوير المخلفات الزراعية

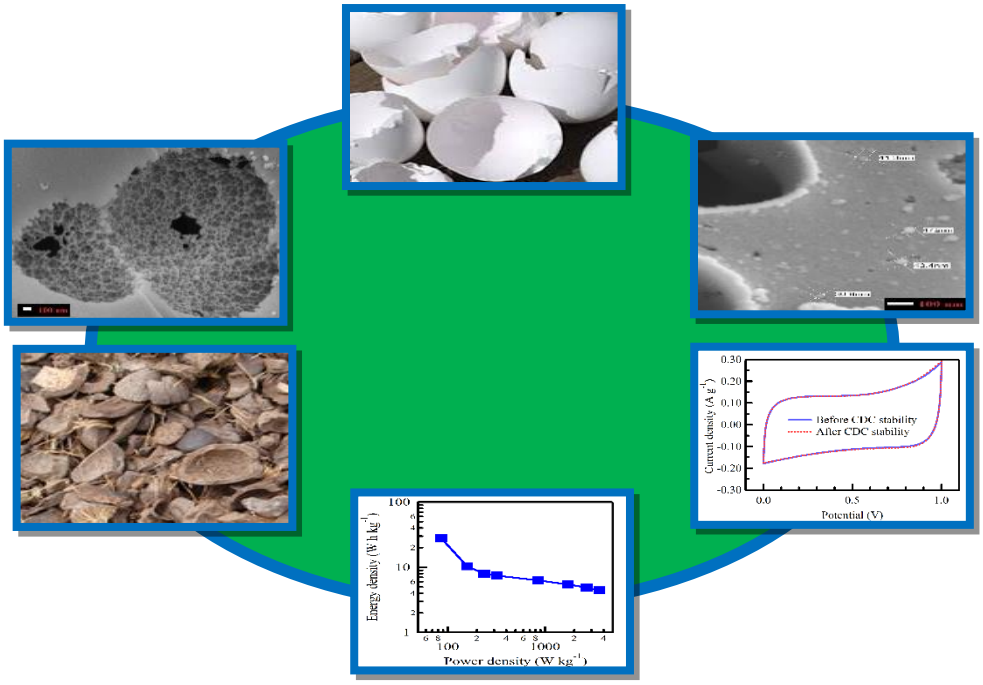
تم تحضير الكربون النانوي من المخلفات الزراعية (نفايات أوراق النخيل) بطرق إعادة التدوير التي تساهم في علاج مشاكل بيئية. الجدير بالذكر أنه تم تحضير كربون نانوي بدون استخدام أي من العوامل الحفازة [11]. الكربون النانوي تم تحضيره من أوراق النخيل المجففة (عند 60 درجة) بعملية حرق في جو من غاز النيتروجين الخامل عند درجة حرارة تتراوح بين 500 و 800 درجة في فرن أنبوبية. تم معالجة المنتج بمحلول هيديوركسيد الصوديوم لإزالة الشوائب مثل السيليكا. وتم فحص التركيب الكيميائيي والمورفولجي بعدة طرق تحليلية. وتم تطبيق المواد المحضرة كأقطاب في صناعة مكثفات فائقة السعة. وأظهرت المواد المحضرة سلوكاً ممتازاً وقدرة عالية على تخزين الطاقة الكهربية (309 فاراد لكل جرام). الشكل 3 يوضح بعض النتائج السطحية والكهروكيميائية [12]. أيضاً تم تحضير كربون نانوي من اللبلاب الأرجواني (من العائلة البقولية, كما موضح في شكل 3) كمصدر طبيعي وباستخدام تقنية خضراء [7]. تم توصيف الكربون المحضر تركيبيا وموفولوجيا وأظهر خواص مؤهلة للاستخدام كمكثف فائق. تم تصنيع مكثف فائق متماثل من الكربون النانوي وبالإختبارات الكهربية المعملية تم الحصول على نتائج واعدة مثل سعة عالية 300 فاراد لكل جرام وثباتية عالية 94% بعد 5200 دورة استخدام (دورة الاستخدام تعني تجربة لشحن وتفريغ المكثف المحضر وهي بمثابة استعمال للمكثف مرة كاملة كتجربة أداء حقيقية). الشكل 3 يوضح ثباتية المكثف بقياس كمية الشحنة المخزنة كدالة في عدد مرات الاستخدام. ومن الشكل نلاحظ أن المكثف المصنع مازال يحتفظ بحوالي 94% من قدرته التخزينية بعد 5200 مرة من الإستخدام. أيضاً يتضح من الشكل اعتماد السعة التخزينية على قيمة

التيار المطبق حيث تقل قيمة السعة مع زيادة التيار للعينات الثلاث المحضرة عند درجات حرارة مختلفة (500 و 700 و 900 درجة مئوية).



الشكل (3): تدوير المخلفات الزراعية إلى كربون نانوي التركيب. (منسوخ مع التصريح [7] حقوق النشر (2017) الجمعية الملكية للكيمياء).

كمثال للمواد المهجنة تم تحضير الكربون المنشط من أغلفة أنوية نخيل الزيت وتطعيمها بأوكسيد الكالسيوم المحضر من قشر البيض. أوضح المؤلف المحضر تركيبا يشبه خلية العسل (النحل) من الكربون ذا المساحة السطحية العالية جدا حوالي 477 متر مربع لكل جرام وعليه توزع حبيبات أوكسيد الكالسيوم النانوية بانتظام. تم تصميم مكثف متماثل من هذه المادة وتم فحصه وأبدى سلوكا متميزاً في تخزين الشحنات الكهربية حيث كانت الطاقة المخزنة تعادل حوالي 28 وات-ساعة لكل كيلوجرام. الشكل 4 يوضح مخططا مبسطا للتحضير، وبعض النتائج السطحية والكهروكيميائية [5]. حيث يعرض الشكل مخططا مبسطا لخطوات العملية تبدأ بمعالجة أغلفة أنوية نخيل الزيت ومن ثم تطعيمها بأوكسيد الكالسيوم (من قشر البيض) وعند الحصول على المؤلف النانوي تبدأ عملية تشكيله على أقطاب موصلة للكهرباء وتصنيع المكثف وقياس الجهد الدوري وحساب كمية الطاقة والقدرة الكهربية واللتان كانتا 27.9 وات-ساعة لكل كيلوجرام و85.7 وات لكل كيلوجرام.



الشكل (4): مخطط مبسط لتحضير الكربون المنشط المطعم بأوكسيد الكالسيوم وبعض النتائج السطحية والكهروكيميائية. (منسوخ مع التصريح [5] حقوق النشر (2019) شبرنجر-نيتشر).

5. الإستنتاجات

من خلال الدراسات العملية التي تمت في هذا الصدد يمكن تحضير مواد نانوية مختلفة التركيب (كربونية ومعدنية ومهجنة من كليهما) بتقنية التدوير للمخلفات البيئية الصلبة. بالإضافة إلى تخليص البيئة من تلك النفايات الضارة (البطاريات المستهلكة والمخلفات الزراعية). يعد الحصول على مواد واعدة لتطبيقات تكنولوجية حديثة أمراً ذا جدوى اقتصادية بالغة حيث أن الحصول عليها من مصادر كيميائية عالي التكلفة. بالإضافة إلى تكلفة المعالجات البيئية الناتجة عن تراكم تلك المخلفات الزراعية والصناعية. تمكن الباحثون بتلك الدراسات العملية من تحضير أقطاب متنوعة فردية التركيب ومهجنة بإعادة تدوير المخلفات البيئية المختلفة. أبدت المواد المحضرة سلوكاً متميزاً في تخزين الطاقة الكهربية.

المصادر:

[1] G.A.M. Ali, S.A. Makhlouf, M.M. Yusoff, K.F. Chong, Structural and electrochemical characteristics of graphene nanosheets as supercapacitor electrodes, *Reviews on Advanced Materials Science*, 40 (2015) 35-43.

[2] G.A.M. Ali, O.A. Fouad, S.A. Makhlouf, M.M. Yusoff, K.F. Chong, Co_3O_4/SiO_2 nanocomposites for supercapacitor application, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18 (2014) 2505-2512.

[3] P.E. Marina, G.A.M. Ali, L.M. See, E.Y.L. Teo, E.-P. Ng, K.F. Chong, In situ growth of redox-active iron-centered nanoparticles on graphene sheets for specific capacitance enhancement, *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8) (2019) 3883-3889.

[4] G.A.M. Ali, M.M. Yusoff, H. Algarni, K.F. Chong, One-step electrosynthesis of MnO_2/rGO nanocomposite and its enhanced electrochemical performance, *Ceramics International*, 44(7) (2018) 7799-7807.

[5] G.A.M. Ali, O.A. Habeeb, H. Algarni, K.F. Chong, CaO impregnated highly porous honeycomb activated carbon from agriculture waste: symmetrical supercapacitor study, *Journal of Materials Science*, 54 (2019) 683–692.

[6] G.A.M. Ali, E.Y. Lih Teo, E.A.A. Aboelazm, H. Sadegh, A.O.H. Memar, R. Shahryari-Ghoshekandi, K.F. Chong, Capacitive performance of cysteamine functionalized carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, 197 (2017) 100-104.

[7] G.A. Ali, A. Divyashree, S. Supriya, K.F. Chong, A.S. Ethiraj, M. Reddy, H. Algarni, G. Hegde, Carbon nanospheres derived from Lablab purpureus for high performance supercapacitor electrodes: a green approach, *Dalton Transactions*, 46 (2017) 14034-14044.

[8] E.A.A. Aboelazm, G.A.M. Ali, H. Algarni, H. Yin, Y.L. Zhong, K.F. Chong, Magnetic Electrodeposition of the Hierarchical Cobalt Oxide Nanostructure from Spent Lithium-Ion Batteries: Its Application as a Supercapacitor Electrode, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 12200-12206.

[9] G.A.M. Ali, L.L. Tan, R. Jose, M.M. Yusoff, K.F. Chong, Electrochemical performance studies of MnO_2 nanoflowers recovered from spent battery, *Materials Research Bulletin*, 60 (2014) 5-9.

[10] G.A.M. Ali, M.M. Yusoff, E.R. Shaaban, K.F. Chong, High performance MnO_2 nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries, *Ceramics International*, 43 (2017) 8440–8448.

[11] G.A.M. Ali, S.A. Abdul Manaf, A. Kumar, K.F. Chong, G. Hegde, High performance supercapacitor using catalysis free porous carbon nanoparticles, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 47 (2014) 495307–495313.

[12] G.A.M. Ali, S.A.A. Manaf, D. A, K.F. Chong, G. Hegde, Superior supercapacitive performance in porous nanocarbons, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 734-739.