

9. Пат. 2138339 РФ, МПК7 В03В 9/06; С04В 7/28, 18/10. Способ подготовки золы-уноса от сжигания углей для использования в производстве строительных материалов / Борбат В.Ф.; Адеева Л.Н.; Нечаева О.А.; Михайлов Ю.Л.; Заявитель и патентообладатель Омский государственный университет. – № 98107053/03; заявл. 06.04.1998; опубл. 27.09.1999. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/21/35-39/2138339.html>

10. Голицын М.В. Мир солнечного камня: Сегодня и завтра ископаемого угля / М.В.Голицын, А.М.Голицын. – М.: Жизнь и мысль, 2010. – 224 с.

УДК 621.311.24 + 621.314

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО ФОСФИДА ИНДИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖЕК СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ – НОВОЕ СЛОВО В ЗЕЛЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Я.А. Сычикова, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры методики преподавания физико-математических дисциплин и информационных технологий в обучении

Бердянский государственный педагогический университет, г. Бердянск, Украина, e-mail: yanasuchikova@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрена возможность применения пористого фосфида индия в качестве материала для создания суперконденсаторов. Предложен метод получения пористых слоев фосфида индия и проанализирована морфология поверхности полученных наноструктур.

Ключевые слова: суперконденсатор, пористый фосфид индия, электрохимическое травление, электролит, поры, источники энергии.

THE USE OF POROUS INDIUM PHOSPHIDE AS SUBSTRATES SUPERCAPACITORS – NEW WORD IN GREEN ENERGY

Y. Suchikova, candidate of physical and mathematical sciences, senior lecturer teaching techniques of physical and mathematical sciences and information technologies in teaching Berdyansk State Pedagogical University, Berdyansk, Ukraine, e-mail: yanasuchikova@mail.ru

Abstract. The paper considers the possibility of using porous indium phosphide as a material to create supercapacitors. Proposed a method of obtaining porous layers of indium phosphide and analyzed the surface morphology of the obtained nanostructures.

Keywords: supercapacitor porous indium phosphide, electrochemical etching, electrolyte pores energy sources.

Введение. Суперконденсаторы представляют интерес для хранения энергии в гибридных электрических устройствах, питающихся от аккумуляторов в связи с их высокой удельной мощностью, отличной обратимостью и большой циклической жизнью по сравнению с батареями. Исследования

в этой области направлены на развитие материалов электродов, морфологии пористой поверхности и оптимизации некоторых параметров.

По сути суперконденсатор, это тот же конденсатор — пластина диэлектрика с обкладками, но с тем отличием, что роль обкладок выполняет пористое тело, у которого огромная поверхность, диэлектрика — гель (ионная жидкость), который заполняет полости на поверхности, а зарядов — ионы, которые находятся в геле. За счёт того, что поверхность велика, ёмкость суперконденсатора может быть намного больше ёмкости обычных конденсаторов.

Интерес к ионным жидкостям обусловлен наличием у них таких свойств, как широкий интервал жидкого состояния ($>3000^{\circ}\text{C}$), негорючесть и взрывобезопасность, нелетучесть и нетоксичность. Поэтому их можно отнести к так называемым «зеленым жидкостям», то есть незагрязняющим окружающую среду. В случае с суперконденсаторами они повышают диапазон рабочих напряжений с 1 до 3 В.

В качестве пористого тела традиционно используют пористый уголь. В последнее время оксид марганца привлекает внимание ученых благодаря низкой стоимости и экологичности. Однако данные материалы обладают рядом недостатков, среди которых низкая проводимость и низкая удельная емкость. Это побуждает ученых к поиску новых материалов, которые удовлетворят требования, предъявляемые к сырью для производства электродов суперконденсаторов.

Как вариант активно рассматриваются полупроводниковые кристаллы, а именно пористые структуры, выращенные на их основе. Известно, что способность к порообразованию проявляют такие полупроводники, как кремний, германий, кристаллы группы АЗВ5. Особое место в этом ряду занимает фосфид индия благодаря простоте получения пористых слоев на его основе и легкостью управления морфологическими свойствами.

Цель работы. Показать возможность использования пористого фосфида индия в качестве подложек суперконденсаторов. Установить условия и методы получения пористых слоев фосфида индия, исследовать особенности морфологии полученных наноструктур.

Материал и методы исследований. Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического n-InP, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке. Ориентация поверхности выбранных пластин (100), (111). Образцы легировались Zn до концентрации носителей заряда $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Электрохимическое травление происходило на стандартной установке в электролитической ячейке с платиной на катоде. На обратную сторону образца в качестве контакта напыляли индий.

В качестве электролита использовались растворы плавиковой и соляной кислот с различной концентрацией. Также были опробованы травители на основе HF и HCl с добавлением в них йодидов, этанола, азотной и уксусной кислот.

Эксперимент проводился при комнатной температуре.

Были опробованы различные режимы травления:

- время от 1,5 до 35 мин,
- плотность тока от 15 до 250 мА/см²,
- режим при медленно возрастающем напряжении. Скорость роста 0,5В/мин, 1В/мин для обнаружения величины порогового напряжения начала порообразования и исследования скорости электрохимической реакции.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий: обезжиривание в горячем (75-80°C) перекисно-аммиачном растворе; обработка в горячей (90-100°C) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов); промывание в дистиллированной воде; сушка пластин с помощью центрифуги в струе очищенного сухого воздуха.

После эксперимента образцы очищались в ацетоне, изопропанол, промывались в дистиллированной воде и высушивались в потоке особо чистого водорода, после чего подвергались естественному старению в течение трех дней.

Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490. Химический состав был изучен при помощи метода EDAX, дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

Результаты исследований.

Электрохимические конденсаторы, накапливающие заряд на двойном электрическом слое или суперконденсаторы отличаются от обычных конденсаторов уровнем электрической емкости: максимальная емкость обычных конденсаторов составляет сотни микрофарад, а максимальная емкость суперконденсаторов достигает тысяч фарад, то есть на шесть порядков больше. Поскольку электрические слои Гельмгольца образуются при контакте твердого вещества с жидкостью, очевидно, что в качестве твердого вещества можно использовать высокодисперсные материалы. В этом случае можно получить очень высокие значения площади поверхно-

сти контакта, а значит и площади поверхности двойного электрического слоя [1].

Таким образом, если электрические слои Гельмгольца интерпретировать как обкладки плоского конденсатора, можно получить конденсатор с уникальными свойствами накопления энергии или суперконденсатор.

Электроды СК выполняются из пористых материалов, внутренняя удельная площадь поверхности которых достигает $1000\text{--}3000\text{ м}^2/\text{г}$. Важен размер пор материала электродов: при больших размерах уменьшается площадь активной поверхности, при малых в поры не попадают относительно большие носители заряда (ионы электролита), которые к тому же зачастую окружены молекулами растворителя. В качестве материала электродов СК пока наиболее распространен дешевый и широкодоступный активированный древесный уголь. Однако сейчас активно изучается возможность применения новых пористых материалов для электродов. К ним относятся графен, проводящие полимеры, такие как полипиррол, углерод-аэрогель, углеродные нанотрубки или даже импрегнированная нанотрубками бумага. Кроме того, интерес ученых направлен на изучение свойств пористых полупроводников.

Таким образом, суперконденсаторы обладают следующими характеристиками [2]:

- плотность электрической емкости до 260 Ф/г ;
- плотность электрической энергии до 50 Дж/см^3 ;
- внутреннее сопротивление до $0,0001\text{ Ом}$;
- время заряда и разряда в диапазоне $0,025\text{ -- }5,0\text{ сек.}$;
- малый ток утечки - и возможность хранения заряда в течение сотен часов.

Для существенного повышения удельных энергетических характеристик систем накопления энергии до 40 кДж/кг и удельной мощностью до 20 кВт/кг необходимо использование новых высокоэнергетических электролитов на основе ионных жидкостей с напряжением декомпозиции до 6 вольт . Однако, использование этих электролитов с существующими наноструктурными пористыми материалами не обеспечивает необходимых энергетических характеристик двойного электрического слоя из-за электрохимической несовместимости молекул ионной жидкости и пористой структуры и химии поверхности материала [1, 2].

Таким образом, требования, которые предъявляются к электродам суперконденсатора: удельная площадь поверхности ($500\text{ -- }3000\text{ м}^2/\text{г}$), размер пор (до 20 нм – поры и до 50 мкм размер дисперсных частиц), высокая электропроводимость, химическая инертность по отношению к электролиту.

Такими свойствами обладают пористые полупроводники, полученные методом электрохимического травления, в частности пористый фосфид индия [3].

Рис.1 демонстрирует изображение морфологии пористого образца фосфида индия, полученного путем электролитического травления n-InP (100) в растворе соляной кислоты.

На рисунке можно видеть упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия. Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет (20 – 50)нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной. Размер стенок между порами находится в пределах (1 - 11)нм. Подобный результат является технологически важным, так как качество пористых пленок определяется размерами наноструктур, степенью пористости и равномерностью распределения пор по поверхности образца. Чем меньше размер пор и чем больше процент пористости, тем качественней является пористая структура [4, 5]. Так, например, фотолюминесценция в видимой области спектра наблюдается лишь для структур, размер нанокристаллитов в которых составляет порядка нанометров.

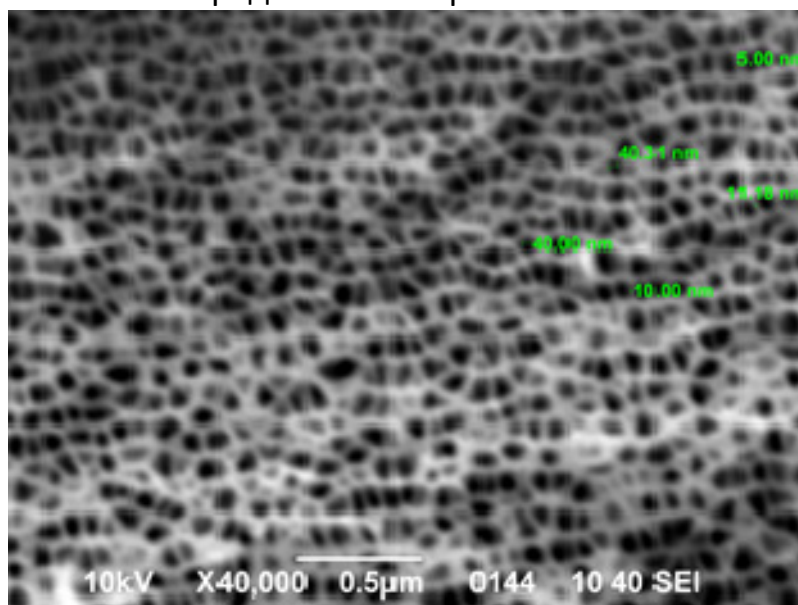


Рис. 1. Морфология поверхности por-InP (100), полученного методом электрохимического травления в растворе соляной кислоты

Глубина прораствания каналов пор составляет приблизительно 35мкм. Следует отметить, что глубина пористого слоя также является важной характеристикой. Процент пористости составляет приблизительно 70% от общей площади образца

Химический состав поверхности пористого n-InP после обработке в водороде исследовался методом EDAX (рис. 2).

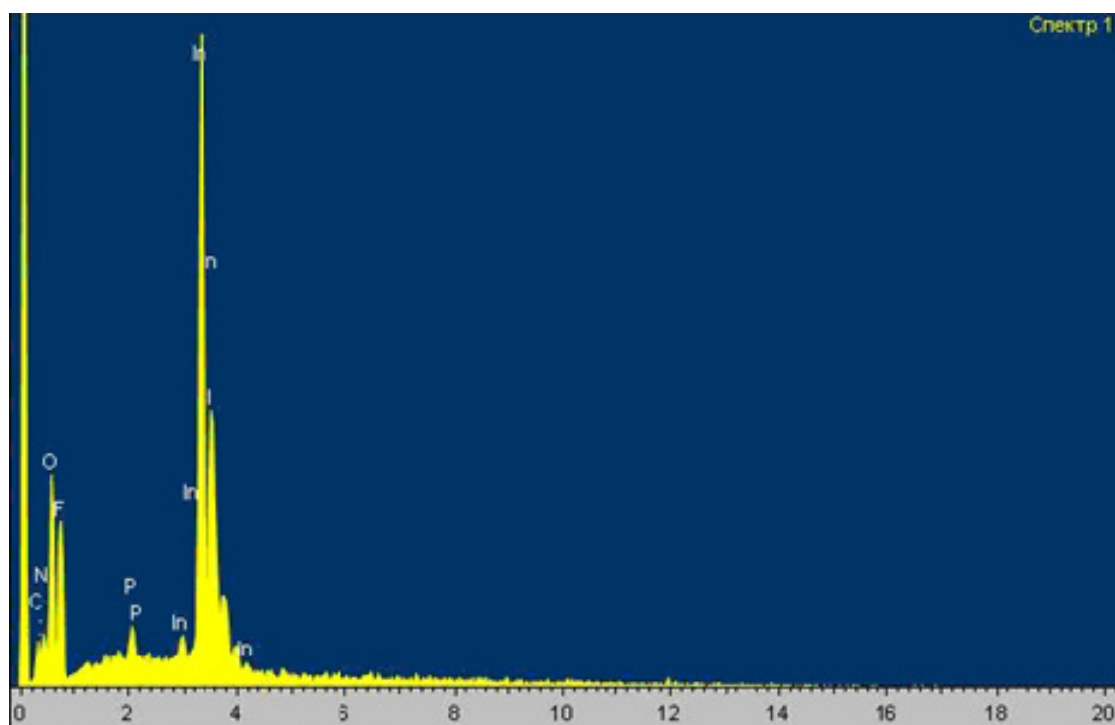


Рис 2. Химический состав пористого образца n-InP, полученный методом EDAX

Исходя из результатов химического анализа n-InP, можно утверждать, что поверхность образцов после водородной термической обработки практически не содержит кислорода, а значит, кристаллы свободны от окисной пленки. Это подтверждается данными дифрактометрических исследований, полученных методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3М. На дифрактограммах присутствуют рефлексы только монокристаллического InP структуры сфалерита. То есть, во время травления перестройки кристаллической решетки фосфида индия не произошло [6].

Следует отметить, что изменяя условия травления и технику эксперимента, можно существенно менять свойства наноструктур. Метод электрохимического травления – удобный и дешевый способ получения пористого фосфида индия с регулируемыми свойствами

Вывод. В работе представлена методика получения пористого фосфида индия. Проанализирована морфология поверхности полученных структур, показана возможность применения пористого фосфида индия в качестве материала для электродов суперконденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lewandowski A. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitor / A. Lewandowski, M. Galinski // Journal of Power Sources, 2007. - № 173. - P. 822–828.
2. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta, 2000. - № 45. - P. 2483-2498.
3. Сичикова Я.О. Дефекти структури та процеси пороутворення у фосфіді індію / Я.О. Сичикова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Монографія – Донецьк: Юго-Восток, 2011. – 218 с.
4. Suchikova Y.A. Morphology of porous n-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol.17, №1. – P. 1 – 4.
5. Сычикова Я.А. Зависимость величины порогового напряжения порообразования фосфида индия от состава электролита / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 1 – 6.
6. Сычикова Я.А. Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах n-InP (111) / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 1. – С. 123 – 126.

УДК 541.64:678.6

СОВМЕЩЕННЫЙ РЕАКЦИОННО-РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Д.О. Шаповалов, аспирант кафедры оборудования химических производств
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, e-mail: shapovalov.d.o@gmail.com

С.Н. Зыбайло, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки эластомеров
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, e-mail: szybaylo@rambler.ru

В.Л. Юшко, доктор технических наук, профессор кафедры оборудования химических производств
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

Анотация. Предложена схема совмещенного реакционно-разделительного процесса эпоксидирования скрапа натурального каучука в среде вода-ксилол. Дана количественная и качественная оценка результатов химической модификации.