

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](mailto: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](mailto: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 ( $>3000\text{C}$ ), 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 1мм. 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/см<sup>2</sup>,
- 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—3000 м<sup>2</sup>/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 260Ф/г ;
- плотность электрической энергии до 50 Дж/см<sup>3</sup>;
- внутреннее сопротивление до 0,0001 Ом;
- время заряда и разряда в диапазоне 0,025 – 5,0 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 – 3000 м<sup>2</sup>/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.

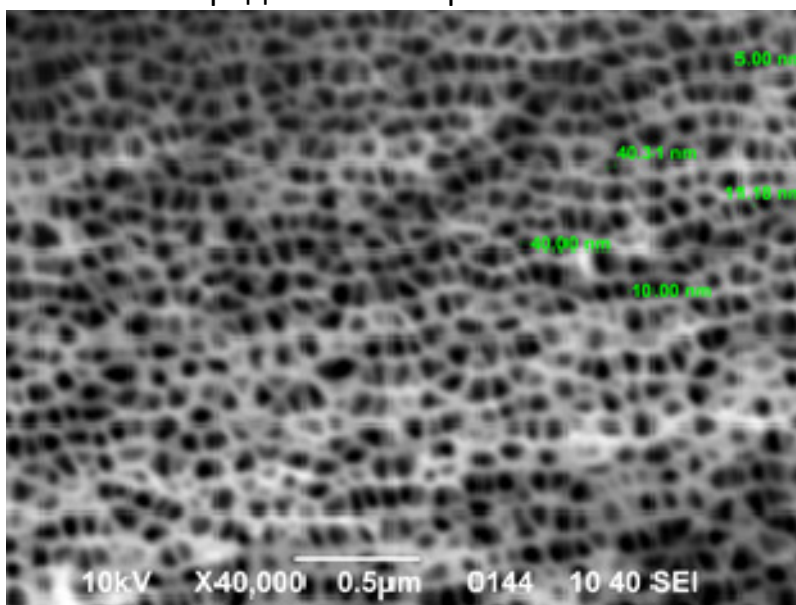


Рис. 1. Морфология поверхности p-InP (100), полученного методом электрохимического травления в растворе соляной кислоты

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).

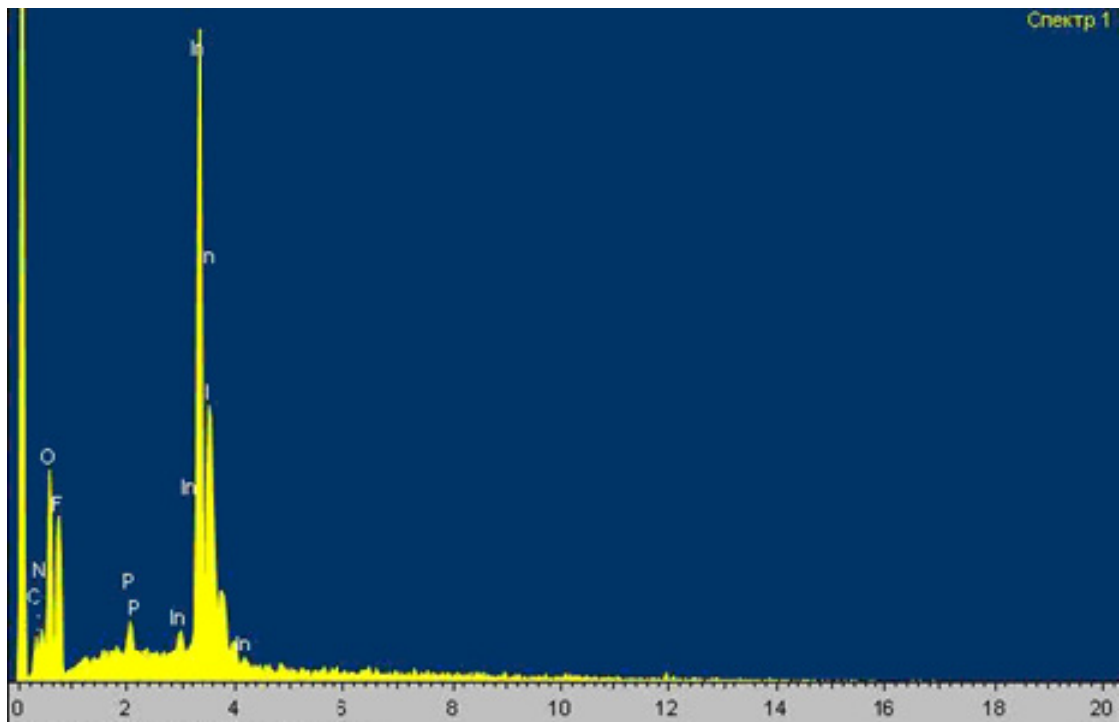


Рис 2. Химический состав пористого образца n-InP, полученный методом EDAX

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](mailto: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: [szybay-  
lo@rambler.ru](mailto: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 про-  
цесса эпоксидирования скрапа натурального каучука в среде вода-ксилол. Дана коли-  
чественная и качественная оценка результатов химической модификации.