

## Использование пористых соединений $A_3B_5$ для обкладок суперконденсатора

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кидалов

*Бердянський державний педагогічний університет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянськ, Україна*

(Получено 15.10.2014, в отредактированной форме – 05.03.2015, опубликовано online 25.03.2015)

В качестве замены активированного угля для электродов суперконденсаторов предложено использование пористых пластин GaAs и GaP. Пористые обкладки получены методом электрохимического травления. Приводится описание методики получения суперконденсаторов на основе пористых полупроводников  $A_3B_5$ . Площадь пористой поверхности определена методом газовой адсорбции. Описан способ расчета электрической емкости суперконденсатора, созданного на пористых пластинах GaAs и GaP.

**Ключевые слова:** Суперконденсатор, Электрохимическое травление полупроводников, Емкость конденсатора.

PACS numbers: 61.43Gt, 81.65.Cf, 84.60. – h

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время увеличивается число публикаций об исследованиях, проводимых в области нанотехнологий. Открытие наноматериалов (углеродных нанотрубок, графена, нанокристаллов и т.д.); активное внедрение результатов исследований в компьютерную индустрию, авиационную и космическую промышленность, механику (наномоторы, нанороботы, высокотехнологичные нанососы и т.д.), современную медицину и химическую промышленность; изготовление наносистемной техники. И это еще далеко не все достижения человечества в сфере наноиндустрии.

Не обошли стороной ученые и вопросы связанные с созданием принципиально нового источника питания – суперконденсатора. Суперконденсаторы, так называемые конденсаторы с двойным электрическим слоем (electric double layer capacitors, EDLC), являются электрохимическими конденсаторами с необычайно высокой плотностью хранения электрической энергии [1]. Устройство накапливает электрическую энергию как за счет окислительно-восстановительных процессов, так и за счет двойного электрического слоя на интерфейсе электродов [2]. Материалы суперконденсаторов состоят из двух компонент – полупроводника с высокой удельной площадью поверхности редокс-активного материала.

Суперконденсаторы занимают промежуточное место между конденсаторами и аккумуляторами. В сущности, суперконденсаторы – это сверхмощные накопители энергии. В суперконденсаторах энергия накапливается в двойном электрическом слое, который образуется на границе между жидким электролитом и электродом.

Суперконденсаторы обладают рядом преимуществ над гальваническими элементами и аккумуляторами: 1) высокие скорости зарядки и разрядки; 2) малая деградация даже после сотен тысяч циклов заряда/разряда; 3) малый вес; 4) низкая токсичность материалов; 5) высокая эффективность (к.п.д. более 95%); 6) неполярность [3]. Это делает данные устройства конкурентоспособными по сравнению с другими типами устройств для энергонакопления. Однако данные источники питания имеют и некоторые не-

достатки, которые можно легко избежать разработав такие суперконденсаторы, которые будут сочетать в себе достоинства химических источников тока и суперконденсаторов.

Максимальная энергия, запасенная в суперконденсаторах, определяется потенциалом диссоциации электролита. Такие устройства достаточно быстро заряжаются и имеют достаточно большое число циклов перезарядки. К тому же суперконденсаторы будут недорогими, компактными и экологически чистыми.

Суперконденсаторы электролитического типа, подобно обычных электролитическим конденсаторам, хранят энергию, притягивая ионы различной полярности к поверхностям пластин их электродов. Количество ионов, которые могут быть эффективно удержаны вблизи пластин конденсаторов, зависит от площади поверхности этих пластин [4].

Суперконденсаторы (СК) находят широкое применение в автомобилестроении (в системах рекуперации электрической энергии при торможении транспортного средства на городском рельсовом транспорте, городском наземном транспорте), в промышленности (автопогрузчики, лифты), в бытовой электронике; позволяют строить трамвайные линии и линии метро без контактной сети; могут выступить в качестве источников энергии различной мобильной электроники, сетей беспроводных датчиков, биомедицинских имплантов, устройств радиочастотной идентификации RFID и многое другое [2-3, 5-8].

В настоящее время в качестве электродов суперконденсаторов применяют углеродные объемно-пористые материалы. Однако электроды из углеродных материалов имеют высокое удельное электрическое сопротивление и высокое сопротивление электрических контактов с токоподводами [9]. Изготовление СК, сочетающих в себе мощность конденсаторов с высокой плотностью энергии батарей, будет представлять собой значительный шаг вперед в технологии хранения энергии. Это требует изготовление новых электродов, которые не только поддерживают высокую проводимость, но и обеспечивают более высокую и более доступную площадь поверхности, чем обычные СК, которые используют активированные углеродные электроды.

В данной работе в качестве замены активированного угля для электродов суперконденсаторов предложено использование *por*-GaAs и *por*-GaP; приводятся значения рассчитанной электрической емкости суперконденсаторов, созданных на пористых пластинах GaAs и GaP. Благодаря использованию пористых материалов в качестве электродов суперконденсатора значительно увеличивается удельная площадь поверхности [6], химическая и термическая стойкость, электропроводность [9], что приводит к возрастанию ёмкости суперконденсаторов до нескольких тысяч фарад. Это является еще одной отличительной чертой СК от обычных конденсаторов.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЯ

Пористый GaAs получали путем электрохимической обработки монокристаллического GaAs (001). В качестве электролита использовали смеси плавиковой, соляной и азотной кислот. Для экспериментов в качестве анода были использованы образцы GaAs *n*-типа проводимости с полированной поверхностью, в качестве катода – платина, которые размещались параллельно друг другу. Сам процесс травления осуществлялся в электрохимической ячейке. В процессе экспериментов изменялись следующие параметры: время травления, начальная сила тока, концентрация кислот.

Порообразование в GaAs происходило при травлении в водном растворе плавиковой кислоты в течение временного промежутка от 10 до 30 минут, при указанных складах и концентрациях электролитов плотности токов варьировали в диапазоне от 8 до 400 мА/см<sup>2</sup>.

Эксперимент проводился при комнатной температуре во фторопластовой ячейке при подаче положительного потенциала на образец, в качестве катода использовалась платина.

Пористый слой GaP был получен на поверхности монокристаллического GaP *n*-типа проводимости при анодном травлении в электролите HF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в соотношении 1 : 1, плотности токов варьировали в диапазоне от 30 до 270 мА/см<sup>2</sup>.

Процесс травления проводился в несколько этапов:

1. Полировка поверхности, обезжиривание;
2. Непосредственно сам процесс электрохимического травления;
3. Очистки поверхности от продуктов травления.

На рис. 1-3 приведены микрофотографии поверхности пористых образцов GaAs и GaP полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6490.

Полученные образцы отвечали основным требованиям выдвигаемым к материалу электродов, т.е. имели высокую электропроводность по электронной составляющей и были «идеально поляризуемы» в области потенциалов, ограниченных величиной потенциала разложения растворителя [10]. Это и дало толчок к дальнейшему использованию полученного пористого материала в качестве электродов в суперконденсаторах.

Общее устройство суперконденсатора приведено на схеме (рис. 4). Она состоит из последовательно

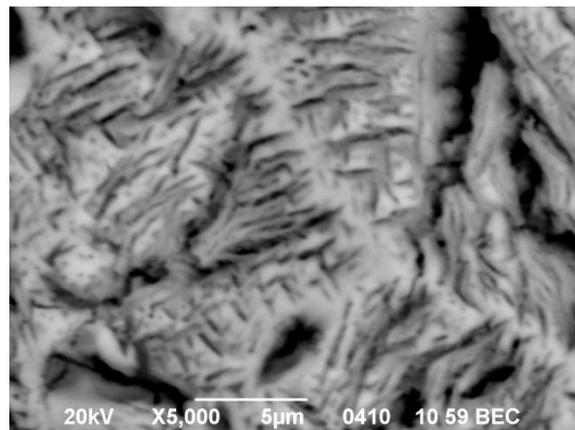


Рис. 1 – СЭМ-изображение поверхности пористого *n*-GaAs,  $t = 20$  мин.

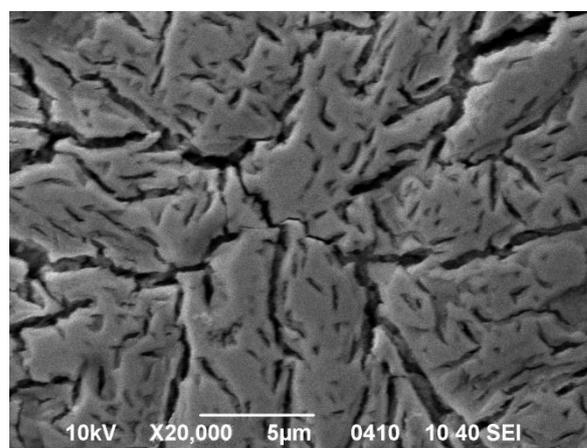


Рис. 2 – СЭМ-изображение поверхности пористого *n*-GaAs,  $t = 30$  мин.

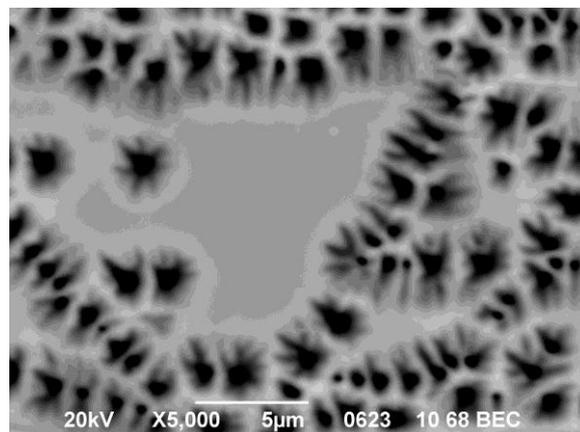


Рис. 3 – СЭМ-изображение поверхности пористого *n*-GaP,  $t = 20$  мин.

соединенных электродов, разделенных ионопроводящим сепаратором. Эта структура погружалась в электролит, благодаря чему происходило последовательное соединение. Заряд снимался с электрических слоев, образованных в пористом материале.

В качестве электродов в суперконденсаторах выступали в первом случае пластины *por*-GaAs, во втором – *por*-GaP.

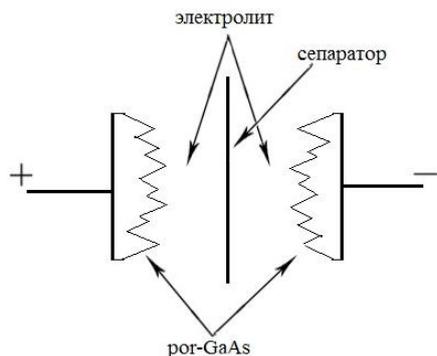


Рис. 4 – Схема суперконденсатора

Полупроводники  $A_3B_5$  достаточно активно реагируют с большинством веществ, входящих в состав электролита, в результате чего происходит быстрое разрушение обкладок суперконденсатора. Поэтому выбор электролита проводился с учетом максимального времени сохранения обкладок в первоначальном состоянии. В качестве электролита использовалась смесь серной кислоты со спиртом  $H_2SO_4 : C_2H_5OH$  в соотношении 1 : 1. Выбор электролита был обоснованным, поскольку фосфид галлия плохо растворяется с разбавленной серной кислотой, арсенид галлия в свою очередь медленно реагирует с  $H_2SO_4$ . Изменения в структуре пористых обкладок исследовались после работы суперконденсатора по истечению 3 и 4 часов на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490. Результаты показали, что пористые электроды действительно практически не изменяются по истечению указанного времени под действием электролита состоящего из смеси серной кислоты со спиртом.

Между электродами (параллельно им) размещался сепаратор.

При использовании в качестве электродов пористых полупроводников увеличиваются электрические характеристики суперконденсаторов, поскольку увеличивается отношение площади электродов конденсатора к объему этого же электрода.

Поскольку электрические слои Гельмгольца (образующиеся при контакте электродов с жидкостью) можно интерпретировать как обкладки плоского конденсатора не составит особой сложности рассчитать емкость суперконденсатора, используя выражение для определения емкости плоского конденсатора.

Площадь поверхности пористых образцов определялась в эксперименте по сорбции газа при помощи уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера [11].

Следовательно, зная характеристики использованных электродов и электролита (для  $por-GaAs$   $\epsilon = 63$ ,  $d = 5 \times 10^{-10}$  м,  $S_{де} = 2100$  м<sup>2</sup> на грамм пористого материала; для  $por-GaP$   $\epsilon = 63$ ,  $d = 5 \times 10^{-10}$  м,  $S_{де} = 1950$  м<sup>2</sup>), рассчитали емкость модельных суперконденсаторов. В результате вычислений получили следующие значения емкости: в случае с электродами  $por-GaAs$  значение емкости составило 1172 Ф; в случае с электродами  $por-GaP$  – 1088 Ф.

### 3. ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают, что существует возможность использования в качестве материала электродов суперконденсаторов пористых пластинах GaAs и GaP. В статье приводится описание методики получения суперконденсаторов на основе пористых полупроводников  $A_3B_5$ . Также приводятся значения рассчитанной электрической емкости суперконденсаторов, созданных на пористых пластинах GaAs и GaP.

## Використання поруватих з'єднань $A_3B_5$ для обкладинок суперконденсатора

А.Ф. Дяденчук, В.В. Кідалов

*Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна*

В якості заміни активованого вугілля для електродів суперконденсаторів запропоновано використання пористих пластин GaAs і GaP. Поруваті обкладки отримані методом електрохімічного травлення. Наводиться опис методики отримання суперконденсаторів на основі пористих напівпровідників  $A_3B_5$ . Площа пористої поверхні визначена методом газової адсорбції. Описано спосіб розрахунку електричної ємності суперконденсатора, створеного на пористих пластинах GaAs і GaP.

**Ключові слова:** Суперконденсатор, Електрохімічне травлення напівпровідників, Ємність конденсатора.

## Use of the Porous $A_3B_5$ Compounds for Supercapacitor Electrodes

A.F. Dyadenchuk, V.V. Kidalov

*Berdiansk State Pedagogical University, 4, Shmydta, 71100 Berdiansk, Ukraine*

Use of GaAs and GaP porous plates is proposed as a replacement of activated carbon electrodes for supercapacitors. Porous electrodes are prepared by electrochemical etching. Description of the production technique of supercapacitors based on porous semiconductors  $A_3B_5$  is presented. Area of the porous surface is defined by gas adsorption method. The method for calculation of supercapacitor capacitance created on GaAs and GaP porous plates is described.

**Keywords:** Supercapacitor, Electrochemical etching of semiconductors, Capacitance.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Р.Я. Швец, И.И. Григорчак, А.К. Борисюк, и др., *ФТТ* **56** No10, 1957 (2014) (R.Y. Shvets, I.I. Grygorchak, A.K. Borysyuk, *Solid State Phys.* **56**, 2021 (2014)).
2. М.Е. Компан, В.Г. Мальшкін, *ПЖТФ* **41** No8, 1 (2015) (M.E. Kompan, V.G. Malyshkin, *Tech. Phys. Lett.* **41** No8, to be published (2015)).
3. M.A. Hashim, A.S.A. Khiar, *Mater. Res. Innov.* **15** (s2), s63 (2011).
4. Xingyou Lang, Akihiko Hirata, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 232 (2011).
5. Wen Lu, Liangti Qu, Kent Henry, Liming Dai, *J. Power Sources*.**189**, 1270 (2009).
6. М.Е. Компан, Д.С. Крылов, В.В. Соколов, *ФТП* **45** № 3, 316 (2011) (M.E. Kompan, D.S. Krylov, V.V. Sokolov, *Semiconductors* **45** No 3, 306 (2011)).
7. L.L. Zhang, X.S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
8. В. Шурьгина, *Электроника: Наука, Технология, Бизнес* № 7, 10 (2009) (V. Shurygina, *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes* No 7, 10 (2009)).
9. F. Lufrano, P. Staiti, *Electrochem. Solid State Lett.* **7**, A447 (2004).
10. М.Е. Компан, В.Г. Мальшкін, В.П.Кузнецов, М.А.Микрюкова, *ПЖТФ* **39** No 11, 80 (2013) (M.E. Kompan, V.G. Malyshkin, V.P. Kuznetsov, M.A. Mikryukova, *Tech. Phys. Lett.* **39**, 533 (2013)).
11. T.L. Rakytskaya, T.A. Kiose, A.S. Truba, et al., *Chem. Phys. Technol. Surf.* **3**, 455 (2012).