

СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

А.Б. Турганбай^{1,2*}, Б.Т. Лесбаев^{1,2}, М. Нажипкызы^{1,2}, Джефффри Митчелл³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Политехнический институт, Лейрия, Португалия

Дата поступления:

4 Августа 2019

Принято на печать:

28 Августа 2019

Доступно онлайн:

6 Октября 2019

УДК: 61.67.33; 61.67.09;
31.15.33

АННОТАЦИЯ

В статье проведен обзор современных методов создания наноструктурированных композитных материалов, которые используются в системах для накопления и хранения энергии. Показаны преимущества и недостатки разработанных методов и рассмотрены основные принципы функционирования различных систем для накопления и хранения энергии. Проведен сравнительный анализ электрохимических, физических, рабочих характеристик, а также преимуществ и недостатков суперконденсаторов и аккумуляторов. Обсуждены проблемы и вопросы применения наноматериалов и нанотехнологий в области разработок и создания суперконденсаторов, литиевых источников тока и систем хранения водорода. В работе также приведены результаты исследований авторов статьи по разработке и созданию электродов на основе рисовой шелухи для суперконденсаторов.

Ключевые слова: наноматериалы, суперконденсатор, литиевый источник тока, аккумулятор, активированный уголь, электрод.

Введение

Высокие темпы развития производства ведут к непрерывному повышению потребления электроэнергии, и особую актуальность приобретает задача создания мощных устройств, предназначенных для накопления и хранения энергии. Эффективность энергетических накопителей зависит от двух основных параметров, плотности энергии и плотности мощности. Идеальный энергетический накопитель должен обладать максимальными характеристиками обоих параметров. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по разработке новых систем, пригодных для выработки и хранения электроэнергии. Современный рынок устройств для выработки и хранения электроэнергии представлен аккумуляторами, гальваническими элементами, топливными элементами, конденсаторами и суперконденсаторами. Аккумуляторы и гальванические элементы характеризуются высокой удельной энергией, но их главным недостатком является малый срок службы и низкая удельная мощность, которая ограничивается малыми значениями тока разряда. Топливные элементы

обладают высокой удельной энергией, но требуют большого количества внешнего оборудования, что ограничивает области их применения. Конденсаторы обладают длительным сроком службы, высокой удельной мощностью, но главным недостатком является низкая удельная энергия. Суперконденсаторы обладают высокой мощностью, неограниченным сроком службы, и на современном этапе являются самыми перспективными устройствами для многих применений, использующих устройства хранения энергии. Необходимо отметить, что суперконденсаторы обладают многочисленными преимуществами, которые не обеспечиваются аккумуляторами, а именно: а) способностью к быстрой зарядке; б) более широким температурным диапазоном (до -40 °C); в) не требуют обслуживания в течение всего срока службы; г) обеспечивают высокую безопасность систем, в которых применяются ввиду самого принципа своей работы, который исключает химические реакции. Главными недостатками пока что остаются высокая цена за единицу используемой энергии и существенно больший уровень саморазряда по сравнению с аккумуляторами батареями.

*Ответственный автор

E-mail: anar.turganbaeva@mail.ru (А.Б. Турганбай).

В настоящее время производство и транспортировка электроэнергии в значительной степени связана с ископаемым топливом. Устройства накопления электрической энергии, такие как литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы, становятся первичными источниками энергии для глобальных усилий по смещению энергетической зависимости от ограниченных видов ископаемого топлива в сторону устойчивых и возобновляемых ресурсов. Среди проблем, стоящих перед этим столетием, несомненно, является накопление и хранение энергии. Поэтому важно найти новые, экологически чистые и недорогие системы для накопления и хранения энергии, отвечающие потребностям возникающих экологических проблем и современного общества [2]. В этом обзоре сообщается об исследованиях, проводимых в данной области.

В связи с этим разработка эффективных светозвуковых гранат на основе доступных компонентов является актуальной задачей.

Суперконденсаторы

Принцип работы суперконденсатора основан на формировании двойного электрического слоя на границе твердого тела и электролита, явление было открыто в 1879 году Г. Гельмгольцем. С развитием нанотехнологий появилась реальная возможность создания высокоэффективных накопителей энергии с двойным электрическим слоем на основе нанопористых материалов, обладающих большой удельной поверхностью. В связи с этим в последние годы резко увеличилось количество исследовательских работ, посвященных улучшению электрохимических характеристик нанопористых материалов. Суперконденсатор описывается теми же основными уравнениями, что и обычные конденсаторы, но для достижения более высоких емкостей в суперконденсаторах использует электроды,

имеющие большую удельную поверхность и более тонкие диэлектрики. Благодаря этим свойствам суперконденсаторы имеют плотность мощности больше, чем у аккумуляторов, и плотность энергии больше, чем у обычных конденсаторов. Работа суперконденсатора зависит от таких факторов, как электрохимические свойства используемых электродных материалов, электролит и диапазон напряжений. Впервые термин «суперконденсатор» в 1978 году ввел NEC, эти устройства использовались в качестве резервного источника питания для поддержания памяти в компьютерах [1].

Аккумуляторы и суперконденсаторы представляют собой два типа электрохимических накопителей энергии, производительность которых во многом определяется материалами их электродов [15, 16]. Суперконденсаторы (также называемые электрическими двухслойными конденсаторами или ультраконденсаторами) представляют собой устройства накопления энергии с очень высокой емкостью и низким внутренним сопротивлением, которые способны накапливать и доставлять энергию с относительно более высокими скоростями по сравнению с аккумуляторами благодаря механизму накопления энергии, который предполагает простое разделение зарядов на границе раздела между электродом и электролитом [3, 4]. Их можно разделить на две категории: электростатический двухслойный суперконденсатор (EDLC) и псевдоконденсатор (рис. 1).

EDLC накапливает электрическую энергию путем электростатической адсорбции и десорбции ионов в проводящем электролите, создавая тем самым двойные слои на границе раздела электродов и электролита как на положительном, так и на отрицательном электродах (рис. 1, а). Псевдоконденсатор - это другой тип суперконденсатора, который накапливает энергию посредством окислительно-восстановительных реакций между электродом и электролитом (рис. 1, б) [6].

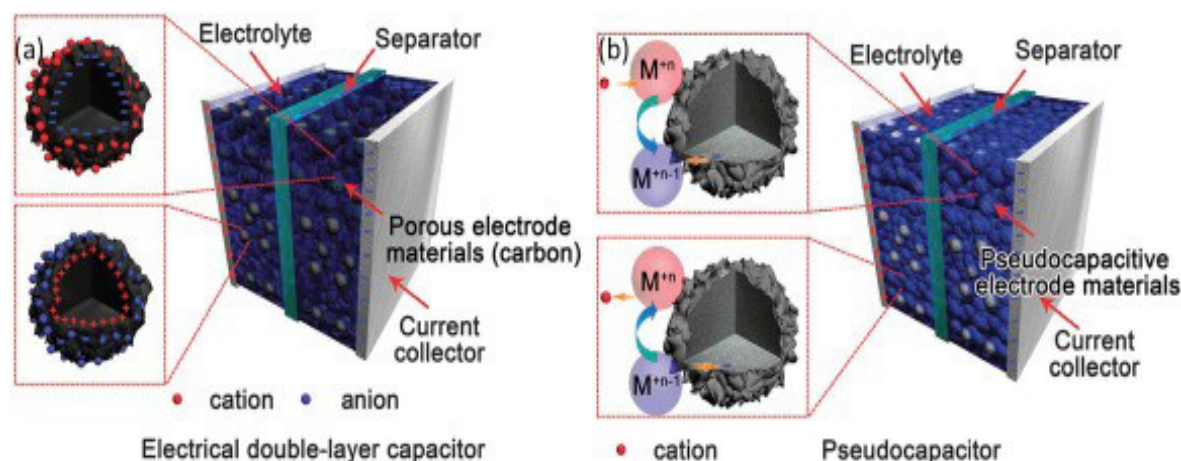


Рис. 1. Принципиальная схема (а) электрохимических двухслойных конденсаторов и (б) псевдоконденсаторов [5].

Некоторыми преимуществами суперконденсаторов по сравнению с другими устройствами накопления энергии являются длительный срок службы, высокая мощность, гибкая упаковка, широкий температурный диапазон (от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкие эксплуатационные расходы и небольшой вес [7].

С открытием углеродной нанотрубки (УНТ) был достигнут значительный прогресс в науке и технике углеродных материалов. Фактором, определяющим плотность мощности в суперконденсаторе, является общее сопротивление компонентов. Большое внимание уделяется УНТ как материалу электродов суперконденсатора благодаря его уникальной структуре пор, хорошей механической и термической стабильности и превосходным электрическим свойствам [8-10]. УНТ могут быть классифицированы как одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) или многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT), обе обычно рассматриваются как материалы электродов суперконденсаторов [11].

Различные проводящие полимеры были широко исследованы в качестве материала электродов суперконденсатора из-за простоты производства и низкой стоимости [12]. Проводящие полимеры имеют относительно высокую проводимость и емкость и эквивалентное последовательное сопротивление по сравнению с материалами на основе углерода. Существуют различные конфигурации электродов, которые можно использовать для проводящих полимеров, конфигурация типа n/p , в которой один отрицательно заряженный (n -легированный) и один положительно заряженный (p -легированный) электроды обеспечивает высокую энергию и плотность [13]. При проведении полимеров восстановительно-окислительный процесс используется для накопления и выделения заряда [14].

Активированные угли широко используются в качестве активного материала во многих типах суперконденсаторов из-за их большой площади поверхности и пористой структуры, которые важны для конечной мощности и емкости накопления энергии [17]. Другие преимущества, такие как низкая стоимость и промышленное крупномасштабное производство, которые также превосходят другие виды пористых материалов, также имеют решающее значение для применения активированных углей в коммерческих конденсаторных устройствах [18]. К сожалению, обычные физические или химические методы активации всегда дают широкий диапазон распределения пор по размерам, от микроразмера до макроразмера [19]. Таким образом, удельная емкость активированных углей такого типа ограничена. Поэтому для дальнейшей разработки материалов активированных

углей необходимы новые способы активации или приготовления, обеспечивающие узкое распределение пор по размерам и контролируемую структуру пор. Недавно было обнаружено, что легирование азотом помогает эффективно увеличить удельную емкость материалов активированных углей [20]. Возможными объяснениями увеличения емкости являются фарадеевские реакции азотсодержащих функциональных групп и улучшение смачиваемости стенок пор. Некоторые недавние исследования также показывают, что легирование гетероатомом может увеличить проводимость пористых углеродных материалов [21].

В работе [22] сообщается, в с применением методов физической и химической активации растительного сырья, рисовой шелухи, скорлупы грецких орехов и абрикосовых косточек получены нанопористые углеродные материалы с удельной поверхностью до $2000\text{ м}^2/\text{г}$, которые характеризуются высокоразвитой полимодальной текстурой поверхности. Полученные углеродные материалы были использованы для изготовления электродов для суперконденсаторов. Электроды изготовленные на основе карбонизованной рисовой шелухи с использованием электролита EMITFSI (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis- (trifluoromethylsulfonyl)), использованном достигает удельную емкость более 90 Ф/г при рабочем напряжении $3,5\text{ В}$.

Проводящие полимеры, такие как поли (3,4-этилендиокситиофен), полипиррол и полианилин, с момента открытия в 1960 году привлекли большой интерес к накопителям энергии, сенсорам и электрохромным устройствам [23]. Обычно полианилин, используемый в электродах, представляет собой смесь трех его состояний, и мы ожидаем, что наибольшая доля полианилин PANi-EB в смеси будет способствовать лучшей производительности. Полианилин можно синтезировать путем окисления мономера анилина химическими или электрохимическими методами [24]. Полианилин (PANi) широко используется в устройствах накопления и преобразования энергии, включая суперконденсаторы, батареи и топливные элементы. При использовании для суперконденсаторов полианилин в качестве активного материала накапливает заряд посредством окислительно-восстановительной реакции как переход полианилин между различными состояниями окисления. Удалось достигнуть высокой удельной емкости благодаря вовлечению всего объема в накопитель заряда, превосходя другие проводящие полимеры, которые хранят заряд исключительно на поверхности [25]. Массивы нанопроволок PANi могут способствовать диффузии ионов электролита, что приводит к высокому использованию PANi и быстрому процессу легирования и удаления легирующих примесей [26]. Разложение PANi может происходить при относительно

высоких потенциалах из-за переокисления, что приводит к относительно низким рабочим потенциалам электрода PANi.

Авторы настоящей статьи проводят исследования по разработке и созданию суперконденсаторов на основе карбонизованной рисовой шелухи. Авторами отработан метод получения микро- и мезо-пористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 3200 м²/г из рисовой шелухи. Для создания на поверхности токоотвода равномерного слоя электродного материала проводили предварительное измельчение карбонизованной рисовой шелухи в высокоскоростной планетарной шаровой мельнице в течение 30 минут до размеров частиц не более 10 мкм. Были изучены электрохимические характеристики собранных лабораторных образцов суперконденсаторов цилиндрического и ламинарного типов. В качестве электролита использовали 6М водный раствор КОН в качестве сепаратора применили фильтровальную бумагу марки ФС-III. Исследования электрохимических характеристик проводили на одноканальном потенциостат-гальваностате, фирмы Elins (Россия). Для выявления рабочих характеристик созданных лабораторных образцов суперконденсаторов были проведены исследования методом циклической вольтамперометрии и методом гальваностатического заряда-разряда. Результаты исследований методом циклической вольтамперометрии и методом гальваностатического заряда-разряда показали, что в созданных лабораторных образцах суперконденсаторов цилиндрического и ламинарного типов емкость составляет 0,1-0,11 Ф/см² с окном потенциала в зависимости от тока заряда-разряда 900-1000 мА. Предварительные исследования характеристик лабораторных образцов суперконденсаторов показали, что они выдерживают до 2000 циклических испытаний на заряд-разряд без изменения эксплуатационных характеристик.

Литиевые источники тока

Литий-ионные аккумуляторы (LIB) имеет гораздо более высокую плотность энергии, чем суперконденсаторы, что делает его предпочтительной технологией для портативной электроники, электромобилей и электросетей. Коммерческая LIB использует LiCoO₂, LiFePO₄, LiMn₂O₄ и материалы на основе Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ в качестве катодов для LIB. Тем не менее, эти катодные материалы обладают плохой проводимостью, коротким сроком службы и спадом первоначального номинального напряжения [27].

Аккумуляторы отличаются высокой плотностью энергии и стабильным рабочим напряжением, а также далее делятся на основные и вторичные (или перезаряжаемые) батареи. Первичные аккумуляторы – это устройства, которые преобразуют химическую энергию в электричество, которые отличаются длительным сроком хранения и высокой плотностью энергии, и, как правило, используются в приложениях, которые требуют длительного времени обслуживания без необходимости подзарядки [28].

Современная литий-ионная батарея может обеспечивать плотность энергии 266 Вт/кг или 730 Вт/л при использовании катода из никель-кобальт-алюминия (NCA) [29].

Высоковольтные (5 В) катодные материалы, такие как шпинель Li₂Mn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ и оливин LiCoPO₄, обеспечивают альтернативный подход к увеличению плотности энергии литий-ионных аккумуляторов. С успехами в разработке этих материалов возникли следующие проблемы: (1) окислительное и/или каталитическое разложение растворителей электролита на поверхностях частиц проводящего углерода и катода, (2) интеркаляция солей в проводящий углерод вызывают структурное расслоение и снижение электронной проводимости и (3) окисление проводящего углерода в анодную коррозию катодного токоємника. Нанотехнология предлагает много преимуществ при синтезе микро- или наноструктур катодных и анодных материалов и успешно улучшает энергетические возможности катодных и анодных материалов, уменьшая размер частиц и увеличивая площадь реакции [30].

Важными факторами, которые влияют на электрохимические характеристики, являются удельная площадь поверхности, форма и структура пор, распределение пор по размерам, функциональность поверхности и электропроводность [31-33]. Наличие высокой удельной площади поверхности в случае углеродных материалов приводит к высокой способности к накоплению заряда на границе раздела электрода и электролита. При улучшении удельной емкости для углеродных материалов, помимо размера пор и высокой удельной площади поверхности, необходимо учитывать функционализацию поверхности. Примерами углеродных материалов, используемых в качестве электродных материалов, являются активированный уголь, углеродные аэрогели, углеродные нанотрубки, графен и т.д.

Оксиды ванадия являются третьим поколением перспективных катодных материалов. Слоистый LiV₃O₈ вызвал большой интерес в качестве катодного материала в LIB, благодаря его высокой разрядной емкости/удельной плотности энергии, высокому рабочему напряжению, хорошей химической стабильности и низкой стоимости. Он продемонстрировал высокую начальную разрядную емкость более 300 мАч⁻¹ при плотностях тока 20 мА г⁻¹, но обладает низкой высокоскоростной емкостью и

быстрым затуханием емкости из-за фазового преобразования и растворения электрода. Нанесение PANi LIV-O₈ покрытия на поверхность наностержней может уменьшить сопротивление переноса заряда в LiV₃O₈ (рис. 2d). Более того, растворение LiV₃O₈ может быть уменьшено (рис. 2e, f), достигением высокой разрядной емкости 204 мАч⁻¹ после 100 циклов [34].

Покрытие проводящего слоя PANi широко использовалось при изготовлении анода для LIB с оксидами переходных металлов (NiO, TiO₂, SnO₂ и Fe₂O₃) и сульфидами металлов (SnS₂, MoS₂) [35], [36].

Компонент NiO/PANi на основе никелевой пены улучшил проводимость и стабильность путем соединения хлопьев NiO вместе и изоляции NiO от

коррозии электролита. Следовательно, наблюдалась лучшая обратимость из-за более слабой поляризации, лучших характеристик циклирования и повышенной разрядной емкости. Удельная емкость для электрода NiO/PANi после 50 циклов составляет 520 мАч⁻¹, что выше, чем для электрода NiO (440 мАч⁻¹) [37].

Наиболее коммерчески популярным анодным электродом является графит благодаря его отличным характеристикам, таким как плоский и низкий рабочий потенциал, низкая стоимость и хороший срок службы. Он имеет емкость 372 мАч⁻¹. Однако графит позволяет интеркалировать только один ион Li с шестью атомами углерода. Кроме того, скорость диффузии лития в углеродные материалы ограничена, что приводит к низкой плотности

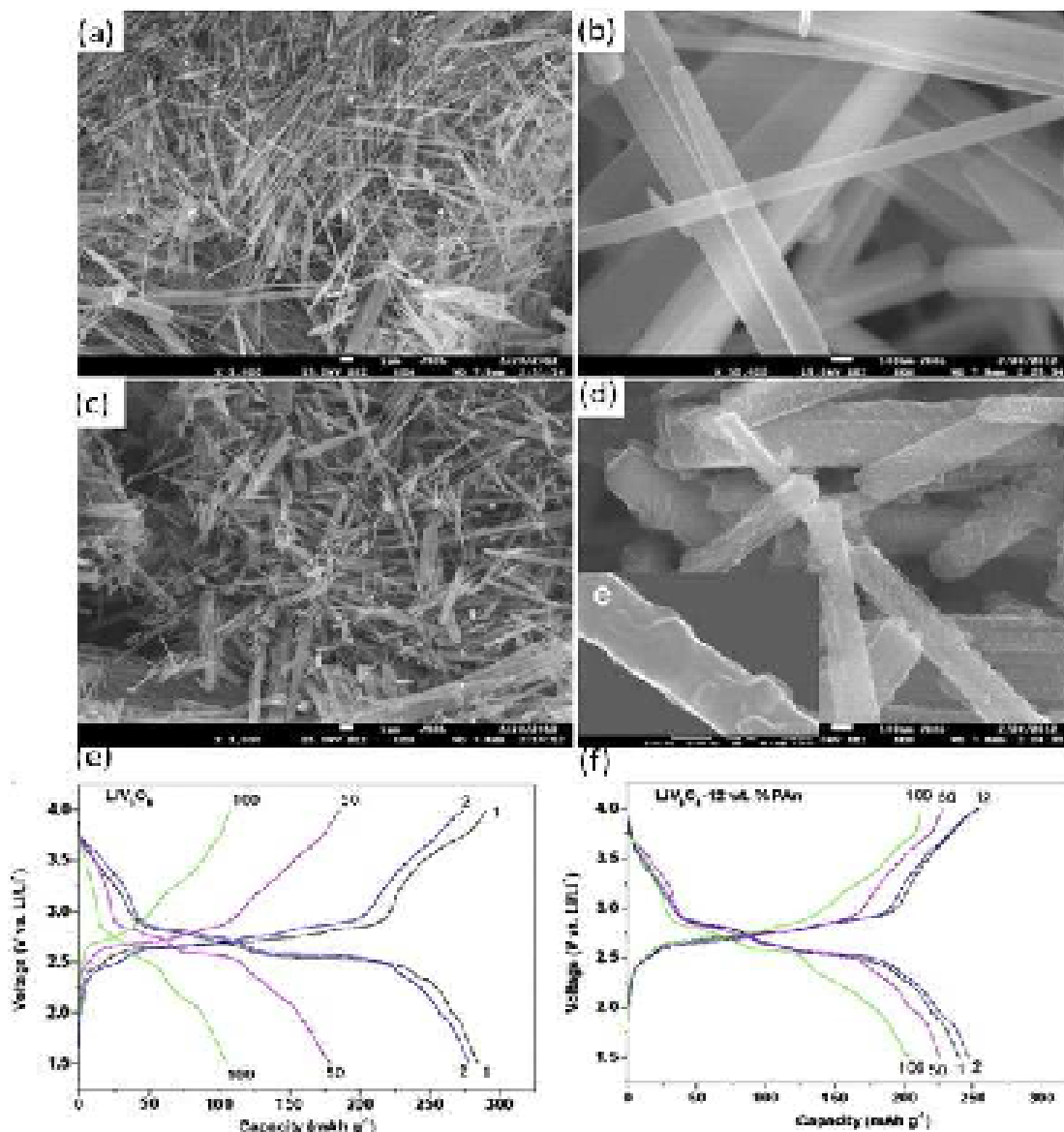


Рис. 2. (a, b) СЭМ-изображения чистого LiV₃O₈ и (c, d) LiV₃O₈ - 12% PANi-композиата (e) Кривые заряда-разряда для LiV₃O₈ и (f) LiV₃O₈ - 12% композиата PANi [34].

мощности, которая не может удовлетворить растущие потребности в энергии. Таким образом, были разработаны три новых типа анодных материалов, в том числе: (i) материалы со слоистой структурой с возможностью интеркаляции: графена и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; (ii) в качестве легирующих материалов, Si, Sn и SnO_2 ; (iii) в качестве конверсионных материалов, оксидов переходных металлов (Mn_xO_y , Fe_xO_y), сульфидов металлов (MoS_2) и т.д. [38].

Среди передовых материалов, которые изучаются, основное место занимают наночастицы кремния, которые продемонстрировали большой потенциал в качестве материала анода для замены обычно используемого графита. Несмотря на высокую удельную емкость Si в качестве материала анода имеет основную проблему объемного расширения (до 400%) во время зарядки/разрядки, которая приводит к растрескиванию анода, потере электрических контактов [39]. Было отмечено, что микро- и наноструктура кремния имеют хорошие электрохимические характеристики по сравнению с объемным кремнием в качестве анодного материала [40]. Однако наноструктурированные Si материалы также сталкиваются с некоторыми серьезными проблемами, сопровождающимися высокой площадью поверхности и отношением поверхности к объему, включая ограничение необратимой емкости и низкую кулоновскую эффективность, которые вызваны образованием пассивирующего слоя или слоя раздела твердого электролита на поверхности электрода [41]. В работах [42–44] в композитной системе кремниевые материалы действуют как активные компоненты, способствующие высокой емкости накопления лития, в то время как углеродная матрица может значительно сдерживать объемное расширение Si, улучшать электронную проводимость и стабилизировать межфазные слои из твердого электролита анодов на основе Si.

В работе [45] из рисовой шелухи с рисовых плантаций Кызылорды выделяли диоксид кремния (SiO_2) и исследовали его электрохимические характеристики с целью применения в качестве анодного материала в электродах литий-ионных батарей. Порошок диоксида кремния получали методом сжигания рисовой шелухи и обработки полученной золы гидроксидом натрия и соляной кислотой. Электрохимические характеристики исследовали методом циклической вольтамперометрии и циклов гальваностатического заряда/разряда. Результаты проведенных исследований показывают, что диоксид кремния полученный из рисовой шелухи не уступает по электрохимическим характеристикам коммерческим аналогам. Начальная разрядная емкость литий-ионных батарей составляла 1049 мАч^{-1} а обратимая разрядная емкость во втором и последующих циклах составляет порядка 438 мАч^{-1} .

Хранение водорода с помощью наноматериалов

Создание экологически чистого водородного транспорта сопряжено с решением проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода. Применение нанотехнологии позволяют снизить стоимость полученной продукции и улучшить качество. Один из основных методов – преобразование солнечной энергии в энергию связи H-H. Учёные из Германии предложили комплекс на основе кластера рутения в качестве катализатора [46], который преобразует солнечный свет и воду в энергию, заключенную в отдельных молекулах кислорода и водорода. Но в этом тоже есть ряд трудностей: образование агрессивных продуктов при окислении воды, образование смеси кислорода и водорода (гремучий газ), также необходимо водород дополнительно очищать.

Проводящие полимерные наноструктуры сочетают в себе преимущества органических проводников и низкоразмерных систем, обладающих интересными физико-химическими свойствами [47]. Среди проводящих полимеров полианилин считается важным из-за его необычайных электрических и оптических свойств. Недавно сообщалось, что полианилин может хранить до 6-8 мас.% водорода [48], что позже было опровергнуто [49]. Аналогичным образом, нанотрубки [50-51] или нановолокна [52] вызвали больший интерес благодаря их новым свойствам и широкому потенциалу для инженерных приложений нанометрового масштаба. Нановолокна с диаметрами в десятки нанометров, по-видимому, являются внутренней морфологической единицей, при обычной полимеризации нановолокна подвергаются вторичному росту частиц неправильной формы, которые образуют конечные гранулированные агломераты. Ключом к производству чистых нановолокон является подавление вторичного роста. Основываясь на этом, было разработано много методов, которые могут легко производить чистые нановолокна с равномерным ростом, химическим составом и морфологией [53]. Благодаря этой морфологии нановолокон, дозируемость и технологичность полианилина в настоящее время значительно улучшаются.

С другой стороны, метод матричного синтеза является эффективным способом выращивания нанотрубок из различных проводящих полимеров [54]. Условия приготовления и их влияние на морфологию, размер и электрические свойства нановолокон были описаны в других публикациях [55]. Также была опубликована [56] новая простая и масштабируемая методика контроля образования нановолокон полианилина и его производных с помощью полимеризации с контролируемой пористой мембраной. Посредством соответствующих

условий синтеза формируются почти 100% нановолокон с диаметром, регулируемым от 20 до 250 нм, посредством выбора диаметра пор, мономера, противоионов и условий полимеризации. Длина нановолокна варьируется от субмикрометра до нескольких микрометров.

Основные возможности нанотехнологии в решении проблем энергетики

– Более эффективные нанокатализаторы в топливных элементах за счет увеличения общей поверхности катализатора и природы катализаторов.

– Более мощные батареи, аккумуляторы и суперконденсаторы за счет увеличения поверхности электродов из наноматериалов.

– Оптимизация наноструктуры термо- и коррозионноустойчивых мембран для использования электролитных топливных элементов на основе полимеров и в Li-ионных батареях [57].

Заключение

Но проведенный обзор публикаций показывает, что для достижения необходимых значений удельных энергетических характеристик суперконденсаторов, внимание ученых направлено на поиск новых недорогих в производстве форм углеродных материалов с высокой удельной поверхностью и развитой нанопористой структурой, а также новых высокоэнергетических электролитов. Основной задачей является создание электродов обладающих высокой удельной электрической емкостью, низким значением удельного электрического сопротивления, высокими зарядно-разрядными характеристиками, механической прочностью, химической инертностью к компонентам электролита и высокой теплопроводностью для рассеивания тепловыделения вследствие омических потерь.

Оксиды кремния были признаны в качестве перспективного семейства анодных материалов для высокоэнергетических литий-ионных аккумуляторов благодаря их обильному запасу, низкой стоимости, экологичности, простоте синтеза. Однако длительное применение оксидов кремния сильно затрудняется из-за низкой электропроводности, большого изменения объема.

Таким образом, в настоящее время используемые с углеродными материалами были достигнуты высокая удельная площадь поверхности и рациональное распределение пор, хотя их емкость и плотность энергии все еще низки. Проводящие полимеры имеют высокую удельную емкость, но основные проблемы, с которыми они сталкиваются, - это их разбухание и сжатие при зарядке и разрядке, что приводит к короткому сроку службы.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан AP05133792 «Разработка и создание суперконденсаторов на основе нанопористых углеродных материалов полученных из отходов растительного сырья».

Литература

- [1]. B.E. Conway *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Press, New York (1999).
- [2]. A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon and W.V. Schalkwijk, *Nature Mater.*, 4 (2005) 366.
- [3]. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R.S. Rouf, *Nano lett.*, 8 (2008) 3498.
- [4]. H.P. Wu, D.W. He, Y.S. Wang, M. Fu, Z.L. Liu, J.G. Wang and H.T. Wang, *IEEE*, (2010) 465.
- [5]. J. Liu, L. Zhang, H.B. Wu, J. Lin, Z. Shen, X.W.D. Lou *High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film. Energy Environ. Sci.*, 7 (2014), pp. 3709-3719.
- [6]. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015), pp. 7484-7539.
- [7]. Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13103.
- [8]. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.C. Qin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 17615.
- [9]. P. Tamilarasan, A.K. Mishra and S. Ramaprabhu, *IEEE*, (2011).
- [10]. C. Du and N. Pan, *Nanotech. Law & Business*, 4 (2007) 569.
- [11]. J. Li, X. Cheng, A. Shashurin and M. Keidar, *Sci. Res.*, 1 (2012) 1.
- [12]. D.W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.G. Chen, J. Tan, Z.S. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu and H.M. Cheng, *ACS Nano*, 3 (2009) 1745.
- [13]. M.S. Halper and J. C. Ellenbogen, *Mitre Nanosystems Group*, (2006).
- [14]. P. Sharma and T.S. Bhatti, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 2901.
- [15]. A. Khaligh, Z. Li, *IEEE Trans. Veh. Technol.* 59 (2010) 2806.
- [16]. M. Beidaghi, C. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 4501.
- [17]. Y. Wang and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 5336–5342.
- [18]. А.Г. Пандольфо и А.Ф. Холленкамп, *Дж. Источники энергии*, 2006, 157, 11–27.
- [19]. М. Инагаки, Х. Конно и О. Танаике, *Дж. Источники энергии*, 2010, 195, 7880–7903.
- [20]. H. Guo, Q. Gao, *J. Power Sources*, 2009, 186, 551–556.
- [21]. H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin,

- J.K. Kang, J.W. Choi, *Nano Lett.*, 201, 11, 2472-2477.
- [22]. Мансуров З.А., Павленко В.В., Бийсенбаев М.А., Курбатов А.П., Захидов А.А., Приходько Н.Г., Cleszyk P., Beguin F. Изучение факторов, влияющих на электрохимические свойства электродных материалов суперконденсаторов // VIII Международный симпозиум «Горение и плазмохимия» Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015», 176-179.
- [23]. S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee *Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009), pp. 783-810.
- [24]. K. Wang, J. Huang, Z. Wei. Conducting polyaniline nanowire arrays for high performance supercapacitors. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), pp. 8062-8067.
- [25]. D.W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, Comparison of chemically and electrochemically synthesized polyaniline films. *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), pp. 4535-4538.
- [26]. K. Wang, J. Huang, Z. Wei. Conducting polyaniline nanowire arrays for high performance supercapacitors. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), pp. 8062-8067.
- [27]. D. Wang, X. Wang, X. Yang, R. Yu, L. Ge, H. Shu Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure. *J. Power Sources*, 293 (2015), pp. 89-94.
- [28]. Bloomberg (2011). China Shuts 90% of Lead Acid Battery Makers in State Crackdown. <http://www.bloomberg.com/news/2011-11-15/china-shuts-90-of-lead-acid-battery-makers-association-says.html>
- [29]. Green Car Congress. (2009). Panasonic Develops New Higher-Capacity 18650 Li-Ion Cells: Application of Silicon-Based Alloy in Anode. Osaka: Japan. <http://www.greencarcongress.com/2009/12/panasonic-20091225.html>
- [30]. Salot, R., Martin, S., Oukassi, S., Bedjaoui, M., and Ubrig, J. (2009). Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process. *Appl. Surf. Sci.* 256S, S54-S57. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.09.086
- [31]. H. Yang, S. Kannappan, A.S. Pandian, J.H. Jang, Y.S. Lee and W. Lu, Z. Bo, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, K. Yu and J. Chen, *Carbon*, 50 (2012) 4379.
- [32]. Z. Bo, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, K. Yu and J. Chen, *Carbon*, 50 (2012) 4379.
- [33]. A.P. Singh, P. B. Karandikar and N.K. Tiwari, *IEEE*, (2015) 669.
- [34]. X.-W. Gao, J.-Z. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu Synthesis and electrochemical performance of LiV3O8/polyaniline as cathode material for the lithium battery. *J. Power Sources*, 220 (2012), pp. 47-53.
- [35]. L. Yang, S. Wang, J. Mao, J. Deng, Q. Gao, Y. Tang, O.G. Schmidt Hierarchical MoS₂/Polyaniline nanowires with excellent electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 25 (2013), pp. 1180-1184.
- [36]. C. Lai, H. Zhang, G. Li, X. Gao Mesoporous polyaniline/TiO₂ microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery. *J. Power Sources*, 196 (2011), pp. 4735-4740.
- [37]. X. Huang, J. Tu, X. Xia, X. Wang, J. Xiang Nickel foam-supported porous NiO/polyaniline film as anode for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 10 (2008), pp. 1288-1290.
- [38]. S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R.P. Zaccaria, C. Capiglia Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 257 (2014), pp. 421-443.
- [39]. Yang X.-Q., Mc Breen J., Yoon W.-S., Yoshio M., Wang H., Fukuda K., et al. (2002). Structural studies of the new carbon-coated silicon anode materials using synchrotron-based in situ XRD. *Electrochem. commun.* 4, 893-897. doi: 10.1016/S1388-2481(02)00483-6
- [40]. Ryu J.H., Kim J.W., Sung Y.E., and Oh S.M. (2004). Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries. *Electrochem. Solid State Lett.* 7, A306-A309. doi: 10.1149/1.1792242
- [41]. D. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Wang, Y. Liu, *J. Power Sources* 256 (2014) 190-199.
- [42]. M.L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, M. Rossi, *J. Power Sources* 246 (2014) 167-177.
- [43]. J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.P. Peres, D. Talaga, M. Couzi, J.M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2010) 1765-1774.
- [44]. F. Luo, B. Liu, J. Zheng, G. Chu, K. Zhong, H. Li, X. Huang, L. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2509-A2528.
- [45]. A.M. Kurmanbayeva, A. Sadykova, A. Adi, Z. Mansurov, Z. Bakenov Silica from Kazakhstan Rice Husk as an Anode Material for LIBs // *Eurasian Chemico-Technological Journal* 21 (2019) 75-81.
- [46]. H₂ Activation, Reversibly Metal-free compound readily breaks and makes hydrogen Elizabeth Wilson *Chemical & Engineering News* November 20, 2006.
- [47]. MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J. (1989). Polyanilines: A novel class of conducting polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, Vol. 88, pp. 317-332.
- [48]. Cho S.J., Choo K., Kim D.P., Kim J.W. (2007). H₂ sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole. *Catalysis Today*, Vol. 120, No. 3-4, pp. 336-340.
- [49]. Panella B., Kossykh L., Dettlaff-Weglikowska U., Hrischer, M., Zerbi G., Roth S. (2005). Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole. *Synthetic Metals*, Vol. 151, No. 3, pp. 208-210.
- [50]. Dillon A.C.; Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang

- C.H., Bethune D.S., Heben M.J. (1997) Storage of hydrogen in single-walled carbon Nanotubes, Nature (London), Vol. 386, No. 6623, pp. 377-379.
- [51]. Nikitin A., Li X., Zhang Z., Ogasawara H., Dai H., Nilsson A. (2008). Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C-H bonds. Nano Letters, Vol. 8, No. 1, pp. 162-167.
- [52]. Hwang J.Y., Hwang S.H., Lee Sim, K.S., Kim J.W. (2002). Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers, Syn. Metals, Vol. 126, No.1, pp. 81-85.
- [53]. H. Ding, M. Wan, Y. Wei (2007). Controlling the Diameter of Polyaniline Nanofibers by Adjusting the Oxidant Redox Potential. Advanced Materials, Vol. 19, pp. 465-469.
- [54]. A. Huczko (2000). Template-based synthesis of nanomaterials. Appl. Phys. A: Materials Science & Processing, Vol. 70, No. 4, pp. 365-376.
- [55]. Zhang D., Wang Y. (2006). Synthesis and applications of one dimensional nanostructured polyaniline: An overview. Mater. Sci. and Engg. B, Vol. 134, No. 1, pp. 9-19.
- [56]. Chiou N-R., Lee L.J., Epstein A.J. (2008). Porous membrane controlled polymerization of nanofibers of polyaniline and its derivatives. J. Materials Chem., Vol. 18, pp. 2085-2089.
- [57]. Кричевский Г.Е. <http://www.rusnor.org/pubs/reviews/12800.htm>

Creation of nanostructured composite materials for energy storage

A.B. Turganbay^{1,2}, B.T. Lesbayev^{1,2}, M. Nazhipkyzy^{1,2}, Geoffrey Mitchell³

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi ave. 71, Almaty, Kazakhstan

³Polytechnic Institute, Leiria, Portugal

ABSTRACT

The article provides an overview of modern methods for creating nanostructured composite materials that are used in systems for energy storage and storage. The advantages and disadvantages of the developed methods are shown and the basic principles of the functioning of various systems for energy storage and storage are considered. A comparative analysis of electrochemical, physical, performance characteristics, as well as the

advantages and disadvantages of supercapacitors and batteries is carried out. Problems and issues of the use of nanomaterials and nanotechnologies in the field of development and creation of supercapacitors, lithium current sources and hydrogen storage systems are discussed. The paper also presents the results of research by the authors of the article on the development and creation of electrodes based on rice husks for supercapacitors.

Keywords: nanomaterials, supercapacitor, lithium current source, battery, activated carbon, electrode.

Энергия сақтау үшін наноқұрылымды композитті материалдарды құру

А.Б. Тұрғанбай^{1,2}, Б.Т. Лесбаев^{1,2}, М. Нажипқызы^{1,2}, Джеффри Митчелл³

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

³Политехникалық институт, Лейрия, Португалия

АҢДАТПА

Мақалада энергияны жинақтау және сақтау жүйелерінде қолданылатын наноқұрылымды композициялық материалдарды жасаудың заманауи әдістеріне шолу жасалды. энергияны жинақтау және сақтау үшін әртүрлі жүйелердііске қосудың негізгі принциптері қарастырылған және өңделген әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілген. Электрохимиялық, физикалық, жұмыс сипаттамаларының салыстырмалы талдауы жүргізілген, сонымен қатар, суперконденсаторлар мен батареялардың артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілген. Өңдеулер саласы мен суперконденсаторларды жасауда, литийлі тоқ көздері мен сутегін сақтау жүйелерінде наноматериалдар мен нанотехнологияларды қолдану жұмыстары мен мәселелері келтірілген. Сонымен қатар, мақала авторларының суперконсаторларға арналған күріш қауызына негізделген электродтарды жасау және жасау жөніндегі зерттеулерінің нәтижелері ұсынылған.

Кілттік сөздер: наноматериалдар, суперконденсатор, литийлі тоқ көздері, аккумуляторлар, активтелген көмір, электродтар.