


ISSN 1608-8425

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

КАЗАХСТАНА

издается с 2000 года

идеи ▶ технологии ▶ результат

- 
- Укрепляя двустороннее взаимодействие
 - Итоги 2019 года подтвердили устойчивый рост экономики
 - Современные модели конкурентоспособности отраслей и предприятий реального сектора экономики
 - Современные подходы к оценке месторождений полезных ископаемых
 - Усовершенствование технологии переработки сырого коксохимического бензола и его смесей с фракциями смолы
 - Тендер технологий
 - Уникальные эпиграфические артефакты государства Кангюй

МК 1(109)
2020

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. **Абдракова Ф. Ю.** – PhD докторант КазНУ им. аль-Фараби
2. **Абдрахманова А. Г.** – магистр техники и технологии, старший преподаватель Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жәңгір хана
3. **Абдрашев Р. М.** – м. т. н., преподаватель Актюбинского регионального государственного университета им. К. Жубанова
4. **Абилкаирова А. Н.** – магистрат КазНУ им. Аль-Фараби
5. **Аймбетова Э. О.** – начальник отдела безопасности химической продукции РГП «НЦ КПМС РК»
6. **Алиев Ж. А.** – к. т. н., доцент КарГТУ
7. **Амир Ж. А.** – PhD докторант КазНУ им. аль-Фараби
8. **Арыстан И. Д.** – к. т. н., профессор КарГТУ
9. **Асанова С. Ж.** – д. т. н., профессор искусствоведения, президент университета «Алматы»
10. **Аубакиров Е. А.** – д. х. н., доцент, заведующий кафедрой КазНУ им. аль-Фараби
11. **Ахивжанова А. С.** – магистрант КазНУ им. аль-Фараби
12. **Ахметжанов Т. Б.** – к. т. н., PhD доктор, старший преподаватель КарГТУ
13. **Баизбаев М. Б.** – к. т. н., доцент КарГТУ
14. **Байсейтов Д. А.** – PhD доктор, старший преподаватель кафедры ЮНЕСКО по устойчивому развитию КазНУ им. аль-Фараби
15. **Балабекова К. Г.** – доктор PhD, доцент Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева
16. **Бекбаева Р. А.** – PhD докторант Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, старший специалист службы разработки ТОО «Проектный институт «ОРТИМУМ»
17. **Бочаев Р. Х.** – магистрант Евразийского национального университета им. Л. Н. Гумилева
18. **Габдрашова Ш. Е.** – PhD доктор, старший преподаватель КазНУ им. аль-Фараби
19. **Гусманова А. Г.** – к. т. н., ассоциированный профессор, декан факультета Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова
20. **Дангалиева А. Х.** – магистрантка КазНУ им. аль-Фараби
21. **Даненова Г. Т.** – к. т. н., доцент КарГТУ
22. **Джилкибаева М. О.** – магистрант КарГТУ
23. **Доспаев Д. М.** – м. т. н., ведущий инженер Международного центра материаловедения КарГТУ
24. **Доспаев М. М.** – д. т. н., профессор, заведующий лабораторией Филиала РГП «НЦ КПМС РК» Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
25. **Егоров О.И.** – д. э. н., профессор Института экономики КН МОН РК
26. **Есенбаева Г. А.** – д. п. н., старший преподаватель Карагандинского экономического университета Казпотребсоюза
27. **Жакирова Н. К.** – к. х. н., старший преподаватель КазНУ им. аль-Фараби
28. **Жамболова А. Б.** – докторант, преподаватель КазНУ им. аль-Фараби
29. **Жапеква А. О.** – PhD докторант КазНУ им. аль-Фараби
30. **Исагаева Ф. М.** – PhD докторант КарГТУ
31. **Кадырбеков К. А.** – д. х. н., заместитель генерального директора ТОО «Сорбент» НАК «Казатомпром»
32. **Кадыров А. С.** – д. т. н., профессор КарГТУ
33. **Каирбеков Ж. К.** – д. х. н., профессор, заведующий лабораторией НИИ новых химических технологий и материалов КазНУ им. аль-Фараби
34. **Какенов К. С.** – к. т. н., доцент, заведующий кафедрой Карагандинского экономического университета Казпотребсоюза
35. **Калачева С. А.** – м. т. н., докторант, старший преподаватель КарГТУ
36. **Канатбаева М. А.** – магистрантка КазНУ им. аль-Фараби
37. **Койшиев А. А.** – студент Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова
38. **Койшиева А. А.** – магистрант Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова
39. **Кряжева Т. В.** – к. г.-м. н., доцент КарГТУ
40. **Кудьярова Ж. Б.** – к. х. н., старший преподаватель КазНУ им. аль-Фараби
41. **Кушекбаев Е. Б.** – докторант университета «Алматы»
42. **Мадишева Р. К.** – докторант PhD КарГТУ
43. **Мазах Б.** – магистрант КарГТУ
44. **Малолетнев А. С.** – д. х. н., профессор НИТУ «МИСиС»
45. **Марал Д. Д.** – магистрант Карагандинского государственного технического университета
46. **Матаев А. К.** – докторант PhD, преподаватель Карагандинского государственного технического университета
47. **Маусымбаева А. Д.** – к. т. н., старший преподаватель КарГТУ
48. **Мустафина Ж. Т.** – к. т. н., старший преподаватель, заведующая кафедрой университета «Алматы»
49. **Мысык Р. Д.** – к. х. н., доцент SIC energigune, Витория-Гастейс, Испания
50. **Нода С.** – профессор университета Waseda, Япония
51. **Оздоев С. М.** – д. г.-м. н., академик НАН РК, профессор Института геологических наук им. К. И. Сатпаева
52. **Онгарбаев Е. К.** – д. х. н., профессор КазНУ им. аль-Фараби, заведующий лабораторией РГП «Институт проблем горения»
53. **Подушкин А. Н.** – д. и. н., профессор Южно-Казахстанского государственного педагогического университета
54. **Портнов В. С.** – д. т. н., профессор КарГТУ
55. **Росси С. О.** – профессор университета Калабрия, Италия
56. **Рудько Г. И.** – д. г.-м. н., д. г. н., д. т. н., председатель Государственной комиссии Украины по запасам полезных ископаемых, профессор Киевского национального университета им. Тараса Шевченко
57. **Рустем А. Е.** – магистрантка КазНУ им. аль-Фараби
58. **Сасыкова Л. Р.** – к. х. н., профессор КазНУ им. аль-Фараби
59. **Сагаева С. С.** – доктор PhD, доцент Западно-Казахстанского аграрно-технического университета им. Жәңгір хана
60. **Сатбаев Б. Н.** – лауреат Государственной премии РК, д. т. н., профессор, директор Филиала РГП «НЦ КПМС РК» в г. Нур-Султан
61. **Сейтова Н. Ж.** – к. т. н. – старший преподаватель, заведующая кафедрой университета «Алматы»
62. **Смагулова Н. Т.** – к. х. н., доцент НИИ новых химических технологий и материалов КазНУ им. аль-Фараби
63. **Ташмухамбетова Ж. Х.** – к. х. н., доцент КазНУ им. аль-Фараби
64. **Темирғалиева Т. С.** – PhD., ведущий специалист РГП «Институт проблем горения»
65. **Тилеуберди Е.** – PhD, заместитель декана КазНУ им. аль-Фараби, старший научный сотрудник РГП «Институт проблем горения»
66. **Толубаева Ш. Б.** – докторант КарГТУ
67. **Тулепов М. И.** – к. х. н., доцент, заведующий кафедрой КазНУ им. аль-Фараби
68. **Турсынбек С.** – преподаватель КазНУ им. аль-Фараби
69. **Уразалина К.** – старший юрист Департамента налогового и таможенного права юридической фирмы GRATA International
70. **Устаева Г. С.** – докторант КазНУ им. аль-Фараби
71. **Фигуринене И. В.** – к. х. н., доцент, старший преподаватель Медицинского университета Караганды



РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Исследования в области электрохимических источников энергии в настоящее время являются наиболее динамично развивающимся направлением автономной энергетики. Они нашли широкое применение в различных радиоэлектронных устройствах, аппаратуре связи, оповещения и измерения, для энергопитания объектов авиационной, морской, космической и медицинской техники. Среди существующих источников энергии наиболее совершенными и перспективными являются литиевые, которые имеют высокие удельные энергетические параметры и представляют интерес для энергоснабжения самых разнообразных объектов энергопитания, а также суперконденсаторы.

Поскольку хранение электрического заряда в электрохимических конденсаторах осуществляется только на поверхности электродных материалов, а не в их объеме, они характеризуются более низкими значениями плотности энергии по сравнению с батареями. С другой стороны, поскольку протекание зарядки-разрядки не ограничено ионной проводимостью (диффузией) в объеме электрода, электрохимические конденсаторы могут работать с высокой скоростью, давая высокую удельную

мощность. Кроме того, хранение заряда в электродных материалах конденсаторов не предполагает окислительно-восстановительных реакций, что обеспечивает незначительный износ электродов, сохраняя хорошие показатели в процессе эксплуатации.

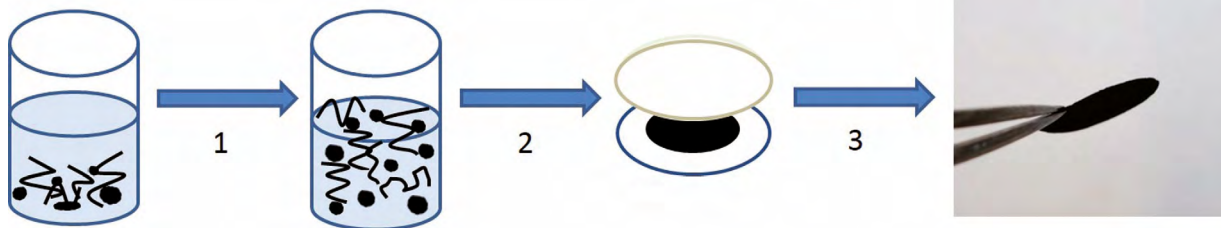
Согласно диаграмме Рэгона, отражающей рабочие характеристики электрохимических систем, конденсаторы характеризуются более высоким значением плотности мощности по сравнению с батареями, но значительно уступают им в значении плотности энергии. Интерес к электрохимическим конденсаторам обусловлен их способностью мгновенно аккумулировать большие мощности, что неподвластно литий-ионным батареям [1].

Активированный уголь (АУ) применяется в качестве электродного материала благодаря высокой удельной поверхности и низкой себестоимости. Высокая удельная поверхность активированного угля около 1000-3500 м²/г и его пористая структура позволяют накопление зарядов на поверхности электрод/электролит [2]. Механизм накопления энергии активированным углем, основанный на формировании двойного электрического слоя на их поверхности, в водных электролитах дополнительно

повышается за счет химии поверхности, которая включает в себя кислородные функциональные группы. Низкая себестоимость и технологичность активированного угля делают их подходящими материалами для применения в коммерческих устройствах-суперконденсаторах, но при быстрой скорости зарядки недостаточно низкое сопротивление частиц активированного угля существенно влияет на производительность устройства [3]. Обычно при подготовке АУ-содержащих электродов добавляют полимерные связующие, но добавление связующего материала приводит к высокому электрическому сопротивлению и ухудшает рабочие характеристики устройства [4].

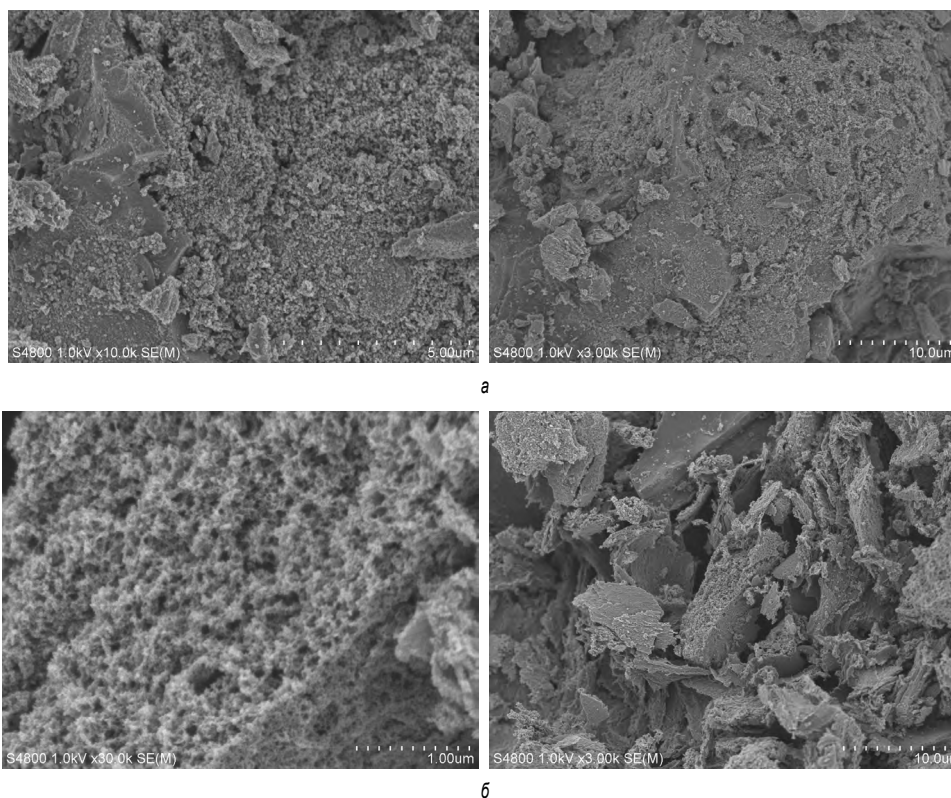
Активированный уголь может быть синтезирован из отходов растительного сырья, таких как абрикосовая косточка, рисовая шелуха, кокосовая стружка и скорлупа грецкого ореха.

Углеродные нанотрубки благодаря высокой электропроводности, удельной поверхности, прочности на растяжение, гибкости являются незаменимым материалом для токоприемников. Электроды суперконденсаторов, изготовленные на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), показали высокую удельную емкость. Они

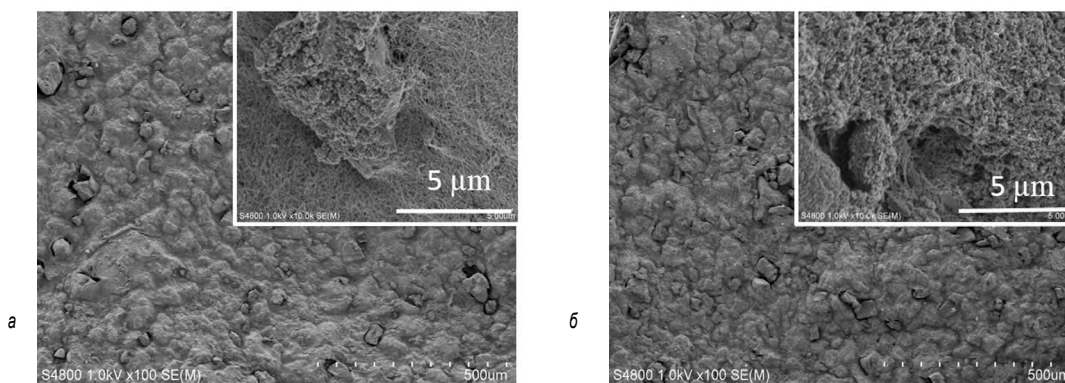


1 – обработка ультразвуком; 2 – вакуумная фильтрация; 3 – сушка

Рис. 1 – Схематическое изображение метода получения гибридного электрода на основе АУ-FWCNT



а – абрикосовая косточка; б – рисовая шелуха
Рис. 2 – СЭМ-изображения активированного угля



а – AS-FWCNT; б – RH-FWCNT
Рис. 3 – СЭМ-изображения гибридного электрода

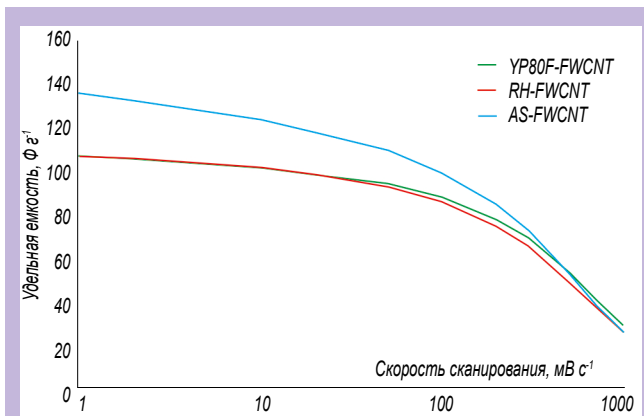


Рис. 4 – Удельная емкость композитных электродов на основе активированных углей и углеродных нанотрубок

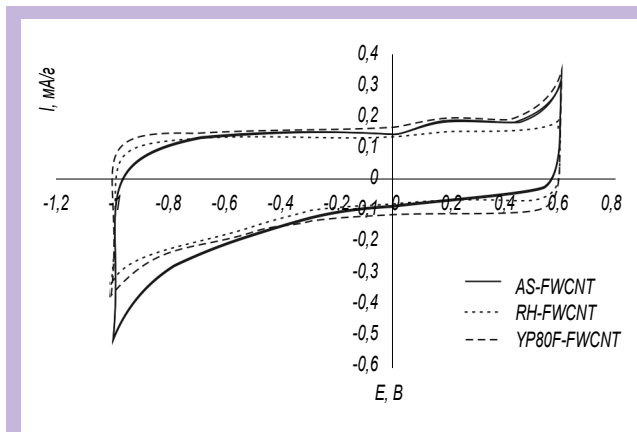


Рис. 5 – CV-кривая гибридных электродов AS-FWCNT, RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT

Результаты анализа БЭТ

AY	Удельная площадь поверхности, м²/г
RH	1300
AS	2030
YP-80F	2200

применяются в качестве проводимого и емкостного материала, благодаря высокой электропроводимости и удельной поверхности (до 1300 м²/г). Однако их применение в качестве активного материала электродов электрохимических устройств хранения энергии ограничивается ценой (вплоть до 1000 долларов за грамм). Тем не менее, из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий ОУНТ склонны к образованию беспорядочной структуры, которая будет мешать проявлению своих механических и электронных свойств [8, 9]. В случае с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) существуют некоторые проблемы, связанные с меньшей проводимостью и недостаточной площадью поверхности (~ 300 м²/г), но цена МУНТ дешевле чем ОУНТ (порядка 100 долларов за грамм) [10].

Синтезированы FWCNT, УНТ с несколькими слоями, длиной в несколько миллиметров [11, 12]. Отличие FWCNT от ОУНТ – низкая стоимость, высокая электропроводимость (около 100 см/см) из-за большой длины (примерно 400 мкм) и легкость к манипуляции.

В работе [13] разработана методика создания гибридных электродов на основе активированных углеродов и FWCNT без добавления связующего материала. Применение в качестве композитного материала активированного угля и углеродных нанотрубок для создания электрода электрохимических источников хранения энергии способствует получению ультралегкого

с высоким удельными характеристиками электрода без применения металлического коллектора, что приводит к уменьшению массы устройства [13].

В этой работе недорогой, экологически чистый, полученный из отходов растительного сырья активированный уголь и гибкие, длинные, проводящие FWCNT применялись в качестве композитного материала для создания электрода суперконденсаторов без добавления полимерных связующих материалов. Для создания электрода применяли активированный уголь, полученный из отходов сельскохозяйственной отрасли (рисовой шелухи и абрикосовой косточки) [5-7] и активированный уголь из кокосовой скорлупы марки YP-80F (Kuraray Chemical Co., Osaka Japan), были исследованы электрохимические свойства полученных электродов.

Экспериментальная часть

Для получения гибридных электродов AY-FWCNT, 0,5 мг FWCNT смешивали с активированным углем на основе кокосовой скорлупы (YP-80F), рисовой шелухи (RH), и абрикосовых косточек (AS) в соотношении AY : FWCNT 9 : 1. Затем к углеродным материалам добавляли этанол, готовую смесь диспергировали в ультразвуковом аппарате. Электроды были получены путем вакуумной фильтрации с применением в качестве фильтров мембран из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с размером пор 5 мкм. Конечный продукт – механически прочная матрица переплетенных

FWCNT с частицами YP-80F, AS, RH. Остаток этанола удаляли сушкой при 90 °С в течение 2 часов. На рисунке 1 представлено схематическое изображение метода получения гибридного электрода на основе AY-FWCNT. После проведения процессов фильтрации и сушки был получен гибкий, ультралегкий гибридный электрод.

Микроструктуры пленок на основе AY-FWCNT анализировали с помощью СЭМ (Hitachi S-4800, Токио, Япония). Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) изотерм абсорбции азота, измеренных при 77 К (BEL Japan Belsorp-28SA).

Электрохимические свойства полученных гибридных электродов на основе AY-FWCNT исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВ). Для проведения анализа была собрана трехэлектродная ячейка, состоящая из рабочего электрода: YP80F-FWCNT, AS-FWCNT, RH-FWCNT; интегрирующего электрода YP-80F-FWCNT и сравнительного электрода Ag / AgCl (в насыщенном водном растворе NaCl); электролитом являлся водный раствор 1M Na2SO4.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения активированного угля, полученного из абрикосовой косточки (рис. 2а) и рисовой шелухи (рис. 2б). Как видно из рисунка, активированный уголь обладает пористой,

шероховатой структурой и содержит частицы разного диаметра.

На рисунке 3 представлено СЭМ-изображение гибридных электродов на основе активированного угля и углеродных нанотрубок. Как видно из рисунка, углеродные нанотрубки образовали пленку и покрыли частицы активированного углерода, что способствует получению гибкого электрода.

Одной из важных характеристик, определяющих емкость, энергетические характеристики суперконденсаторов, является удельная поверхность активированного угля, а также электропроводность. В таблице приведены результаты анализа удельной площади поверхности АУ:RH, AS и YP-80F.

Общепринято, что углеродные материалы с высокой удельной поверхностью могут обладать высокой удельной емкостью, поскольку имеется больше площади для накопления заряда и образования электрического двойного слоя. Тем не менее, другие важные факторы, такие как электропроводность, распределение пор, тип электролита и химия поверхности, играют важную роль в удельной емкости данного материала, а соотношение между удельной емкостью и площадью поверхности не является линейным [14].

На рисунке 4 представлены результаты измерения удельной емкости композитных электродов на основе активированного угля и углеродных нанотрубок после анализа циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке при $-1-0,6$ В с применением полно-контактной конфигурации Ti фольги [13].

Удельная емкость была посчитана из графиков ЦВ по формуле:

$$C = \frac{q}{v} = \frac{1}{v} \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE}{E_2 - E_1}$$

где С – емкость; q – электрический заряд; v – скорость сканирования; E – напряжение; i – ток.

При калькуляции удельной емкости учитывается масса YP80F, AS, RH, FWCNT.

По результатам исследования электрохимических характеристик электродов изготовленных на основе углеродных материалов (рис. 4), гибридный электрод AS-FWCNT показал высокую удельную емкость, чем RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT.

Максимальная удельная емкость AS-FWCNT составляла 134 Ф/г, тогда как удельная емкость стандартного электрода YP-80F-FWCNT

и RH-FWCNT была равна 106 Ф/г. Удельная емкость AS-FWCNT равна 130 и 98 Ф/г, при скорости сканирования 5 и 100 мВ/с, что указывает на значительную разницу электрохимических характеристик, по сравнению с гибридными электродами RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT.

На рисунке 5 приведена кривая циклической вольтамперометрии (CV, cyclic voltammetry) гибридных электродов AS-FWCNT, RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT. CV-кривая гибридных электродов имеет в основном прямоугольную форму, что указывает на свойство емкости двойного слоя. CV кривая отображает широкий пик окисления и восстановления, который появляется за счет быстрой редокс-реакции. Источники редокс пиков могут быть связаны с выделением и адсорбцией активированных оксидных групп на поверхности углеродного электрода и последующим образованием хинонных групп [15]. Кроме того, рисунок 5 указывает на большее абсолютное значение тока при потенциалах около $< -0,5$ В, то есть вне термодинамического предела электрохимической стабильности воды в используемом нейтральном электролите. Такая особенность указывает на дополнительный вклад в измеряемую емкость со стороны обратимого электрохимического циклирования водорода, образующегося в атомарном виде при электрохимическом восстановлении воды и химисорбированного в порах активированного углерода [16]. Более высокая емкость при низкой скорости сканирования типична для пористых электродов. При этом в удельную емкость вносят вклад меньшее количество пор, так как движение ионов происходит быстрее и величина доступной удельной поверхности небольшая [13].

Заключение

В результате проведенных исследований была разработана методика создания ультра легких, гибридных электродов на основе активированных углей и углеродных нанотрубок. По результатам исследования электрохимических характеристик электродов на основе углеродных материалов, гибридный электрод AS-FWCNT показал высокую удельную емкость равную 134 Ф/г тогда как удельная емкость RH-FWCNT, YP-80F-FWCNT электродов составляет 106 Ф/г.

Литература

1 Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*, 157, 11-27 (2006).

2 Zhang L. L., Zhou R., Zhao X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes // *J. Mater. Chem.*, 20, 5983 (2010).

3 Chandrasekaran R., Soneda Y., Yamashita J., Kodama M., Hatori H. Preparation and electrochemical performance of activated carbon thin films with polyethylene oxide-salt addition for electrochemical capacitor applications // *J. Solid State Electrochem.*, 12, 1349 (2008).

4 Lu W., Hartman R., Qu L., Dai L. Nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitors // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, № 6, 655 (2011).

5 Kudaybergenov K. K., Ongarbayev E. K., Mansurov Z. A. Thermally treated rice husks for petroleum adsorption // *International Journal of Biology and Chemistry*, 3, 3-12 (2012).

6 Kerimkulova A. R., Seitzhanova M. A., Kerimkulova M. R., Mambetova M. Zh., Mansurov Z. A. Preparation of activated carbons using carbonation rice husks, poplar tree, saxaul, corncob and apricot stones // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series chemistry and technology*, 3 (411), 67-77 (2015).

7 Temirgaliyeva T. S., Soki K., Nazhipkyzy M., Noda S., Kerimkulova A. R., Lesbayev B. T., Prikhodko N. G., Mansurov Z. A. Developing of hybrid electrodes for supercapacitors from biomass-derived activated carbons with carbon nanotubes // *Горение и плазмохимия* – № 4 (15), 2017. – С. 279-286.

8 Girifalco L. A., Hodak M., Lee R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 62, 13104 (2000).

9 Hertel T., Walkup R. E., Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 58, 13870 (1998).

10 Ricardo Q., Dong Young K., Kei H., Yuki Y., Atsuo Y., Suguru N. Carbon nanotube 3D current collectors for lightweight, high performance and low cost supercapacitor electrodes // *RSC Adv.*, 4, 8230 (2014).

11 Kim D. Y., Sugime H., Hasegawa K., Osawa T., Noda S. Sub-millimeter-long carbon nanotubes repeatedly grown on and separated from ceramic beads in a single fluidized bed reactor // *Carbon*, 49, 1972 (2011).

12 Chen Z., Kim D. Y., Hasegawa K., Osawa T. and Noda S. Over 99.6 wt%-pure, sub-millimeter-long carbon nanotubes realized by fluidized-bed with careful control of the catalyst and carbon feeds // *Carbon*, 80, 339 (2014)

13 Quintero R., Kim D. Y., Hasegawa K., Yamada Y., Yamada A. and Noda S. // *Carbon nanotube 3D current collectors for lightweight, high performance and low cost supercapacitor electrodes // RSC Adv.*, 4, 8230 (2014)

14 Signorelli R., Ku D. C., Kassakian J. G. and Schindall J. E. Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures, *Proc. IEEE*, 97, 1837 (2009).

15 Kim K.-W., Kuppuswamy M. and Savinell R.F. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode // *J. Appl. Electrochem.*, 30, 543-549 (2000).

16 Jurewicz K., Frackowiak E., Beguin F. Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials // *Appl. Phys. A*. 78 (2004) 981-987. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2418-8>.