

04:05

## **Пленки нанокристаллического графита, синтезированные в плазме разряда постоянного тока, как материал для электрохимических конденсаторов**

© П.В. Воронин, В.А. Кривченко, Д.М. Иткис, Д.А. Семененко, А.Т. Рахимов

Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
E-mail: phashik1@gmail.com

*Поступило в Редакцию 10 апреля 2012 г.*

Пленки нанокристаллического графита синтезировались в плазме разряда постоянного тока в атмосфере метана и водорода. Исследование структурных свойств показало, что пленки состоят из плотного массива микроребер толщиной 10–15 нм, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Синтезированные пленки использовались в качестве активного электродного материала в суперконденсаторах. Показано, что удельная электрохимическая емкость синтезированного материала достигает примерно 38 мФ/см<sup>2</sup>.

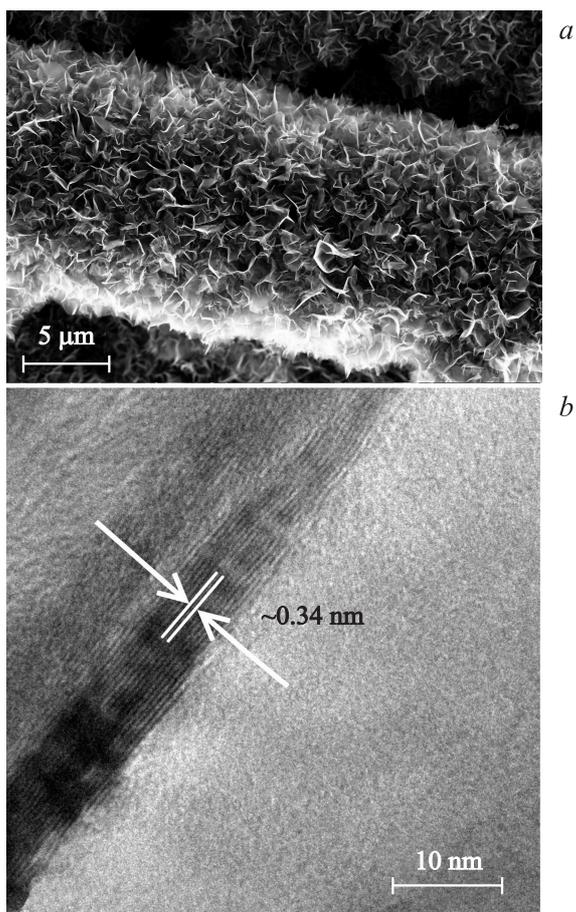
Развитие высокотехнологичных отраслей, а также успехи в области микроэлектроники привели к поиску эффективных, безопасных и экологически чистых источников энергии. Особый интерес в этой области представляют электрохимические конденсаторы или суперконденсаторы. Удельная мощность суперконденсаторов может достигать 10<sup>4</sup> Вт/кг, что существенно выше удельной мощности первичных и вторичных химических источников тока [1]. Это обусловлено тем, что суперконденсаторы способны значительно быстрее отдавать/запасать энергию по сравнению, например, с литий-ионными батареями (время зарядки/разрядки от долей секунды). Механизм накопления энергии в таких источниках основан на разделении зарядов и образовании двойного электрического слоя вблизи электродов [2]. Носителями заряда являются катионы и анионы используемого электролита. Ос-

новные исследования, направленные на усовершенствование суперконденсаторов, связаны с разработкой новых материалов, способных увеличить их удельные характеристики. В последнее время большое внимание уделяется разработке электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурных углеродных материалов, таких как графен [3], углеродные нанотрубки [4] и т.д. Вызвано это тем, что такие материалы способны эффективно сочетать высокую проводимость с высокой удельной площадью поверхности, а также пористостью. При этом повышение удельных характеристик и эффективности работы электрохимических источников тока напрямую связано с разработкой новых наноматериалов и изучением электрохимических процессов, протекающих с их участием.

Целью данной работы является синтез наноструктурных углеродных пленок, а также исследование возможности их применения в качестве активного электродного материала для электрохимических конденсаторов.

Пленки нанокристаллического графита (НКГ) были синтезированы методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока. В качестве подложек использовалась углеродная ткань. Геометрическая площадь подложек составляла  $0.5 \text{ cm}^2$ . Рост пленок НКГ проходил в смеси водорода и метана. Объемная концентрация метана была равна 3–8%, рабочее давление составило 150 Торг, а температура подложкодержателя составляла  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . Более подробно эксперименты по синтезу пленок НКГ описаны в работе [5].

Для создания ячейки суперконденсатора использовали две подложки из углеродной ткани, покрытые пленкой НКГ. Подложки разделяли сепаратором из пористого полипропилена (НПК Уфим) и помещали в герметичные фторопластовые двухэлектродные ячейки. В качестве электролита использовали ионную жидкость тетрафтороборат 1-этил-3-метилимидозолия ( $\text{EMIMBF}_4$  Sigma Aldrich) или 0.5 М водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для исследования емкостных характеристик ячейки циклировали в гальваностатическом режиме при значениях плотности тока  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Диапазон рабочих напряжений суперконденсаторов с водным электролитом составлял  $0\text{--}1 \text{ V}$ , в то время как использование ионной жидкости позволило расширить диапазон до  $0\text{--}2 \text{ V}$ . Величина емкости оценивалась на основе кривых разрядки [6]. Эксперименты по исследованию емкостных свойств были проведены с помощью системы Ecochemie Autolab PGSTAT 302.



**Рис. 1.** Изображение поверхности пленки НКГ, полученное на РЭМ (a), изображение отдельного микрофлака, полученное на ПЭМ (b), рамановский спектр пленки НКГ (c).

Морфология полученных пленок НКГ исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40. Внутренняя структура образцов была охарактеризована при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп

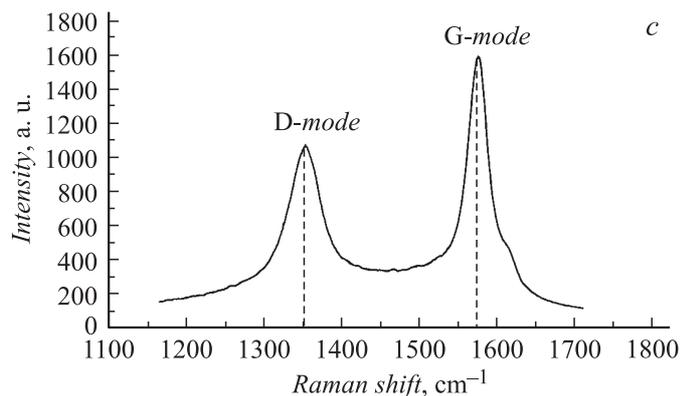


Рис. 1 (продолжение).

JEOL JEM 2100). Рамановские спектры пленок были получены с помощью системы Renishaw in Via при длине волны 514 nm и мощности 10 mW; для фокусирования излучения на исследуемые образцы использовали 20-кратный объектив.

Анализ поверхности пленок НКГ с помощью РЭМ показал, что они состоят из плотного массива микроребер, нормально ориентированных к поверхности подложки (рис. 1, *a*). Характерная высота и ширина микроребер равны 1 и 0.5–1 μm соответственно. На рис. 1, *b* представлено изображение отдельного микроребра, полученное с помощью ПЭМ. Видно, что микроребро имеет послойную структуру, при этом расстояние между отдельными слоями равно 0.34 nm, что соответствует межплоскостному расстоянию в графите. Характерная толщина микроребра составляет 10–15 nm.

Рамановский спектр пленок НКГ, представленный на рис. 1, *c* также имеет форму, характерную для графитовых материалов [7]: он содержит два хорошо различимых пика в области 1575 и 1350 cm<sup>-1</sup> (так называемые G-мода и D-мода соответственно).

Отношение интенсивностей этих пиков часто используется в качестве параметра, позволяющего оценивать структурное качество синтезируемых графитовых пленок.

Из исследования графена методом рамановской спектроскопии известно, что увеличение относительной интенсивности D-моды является

результатом возникновения структурных дефектов, а также конечного размера графеновых кристаллитов. Оценить размер кристаллитов  $L$  можно с помощью эмпирической формулы

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L},$$

где  $I_D$ ,  $I_G$  — интенсивности D- и G-мод соответственно, а константа  $C$  для длины волны лазера 514 nm равна 44 Å [7]. На основе данных рамановской спектроскопии (рис. 1, *c*) плоскости, образующие микроребра, можно условно представить в виде совокупности графеновых доменов с линейным размером порядка 6 nm.

Далее, после проведения структурного анализа, пленки НКГ использовались в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Как было отмечено выше, для определения емкостных характеристик материалов было проведено гальваностатическое циклирование ячеек. На рис. 2 представлены кривые разрядки суперконденсаторов с разными электролитами, снятые при различных значениях постоянного тока. В качестве примера на вставке рис. 2, *a* представлены кривые зарядки/разрядки суперконденсатора с электролитом  $H_2SO_4$  при токе 0.1 mA.

Емкость суперконденсаторов оценивалась из наклона линейной части кривой разрядки в соответствии с формулой

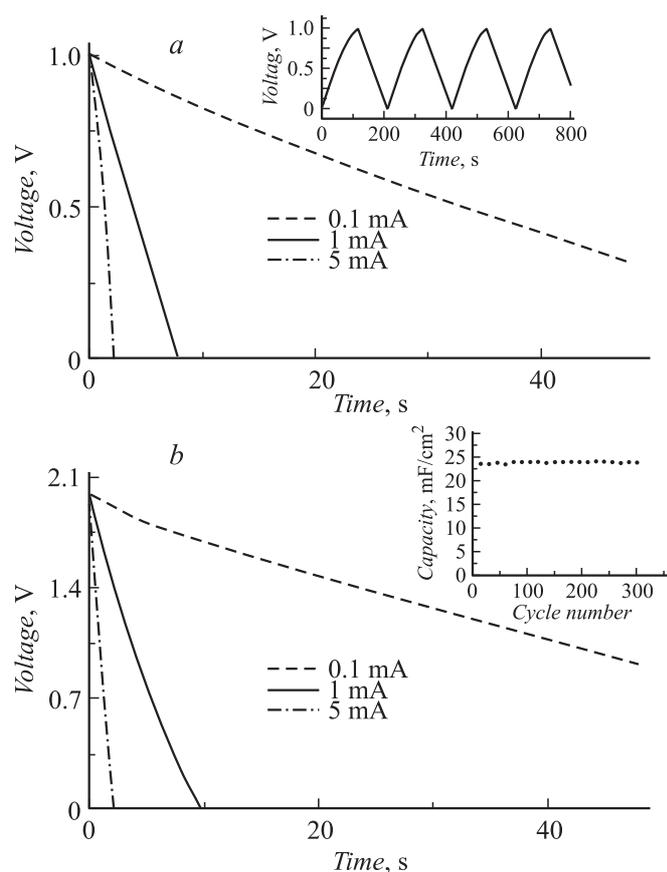
$$C_0 = \frac{I}{(dU/dt)},$$

где  $I$  — ток разрядки. Полученные значения емкости суперконденсатора, пересчитанные на единицу геометрической площади подложек (электродов), приведены в таблице. Видно, что при использовании 0.5 M водного раствора  $H_2SO_4$  емкость суперконденсатора примерно на 64% выше по сравнению с суперконденсатором на ионной жидкости.

Ранее было показано [8], что механизмы формирования электрохимической емкости пленок НКГ связаны с образованием двойного слоя вблизи поверхности микроребер. Известно, что емкость двойного слоя в общем виде может быть записана как

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d},$$

где  $S$  — полная площадь поверхности активного материала (НКГ пленки),  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость электролита и



**Рис. 2.** Кривые разрядки суперконденсатора с использованием 0.5 М водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a) и ионной жидкости EMIMBF<sub>4</sub> (b) в качестве электролитов. Вставка на фрагменте (a) — пример кривых зарядки/разрядки в течение нескольких циклов, вставка на фрагменте (b) — зависимость величины емкости суперконденсатора с электролитом EMIMBF<sub>4</sub> от количества циклов зарядки/разрядки.

константа диэлектрической проницаемости соответственно,  $d$  — расстояние между поверхностью активного материала и слоем, сформированным ионами электролита. При этом разница в значениях емкости

Емкость суперконденсатора ( $C_0$ ), емкость пленки НКГ ( $C_{\text{FILM}}$ ) и запасенная суперконденсатором энергия, оцененная как  $E = 0.5C_0U^2$ , при разных значениях тока зарядки.

$I$ , mA	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			EMIMBF <sub>4</sub>		
	$C_0$ , mF/cm <sup>2</sup>	$C_{\text{FILM}}$ , mF/cm <sup>2</sup>	$E$ , mJ/cm <sup>2</sup>	$C_0$ , mF/cm <sup>2</sup>	$C_{\text{FILM}}$ , mF/cm <sup>2</sup>	$E$ , mJ/cm <sup>2</sup>
0.1	19.3	38.6	9.6	11.8	23.6	23.6
1	18.5	37.0	9.2	11.2	22.4	22.4
5	18.0	36.0	9.0	11.1	22.2	22.2

при использовании различных электролитов предположительно может быть обусловлена следующими факторами: во-первых, это различие в размерах ионов электролитов. Большие ионы обеспечивают меньшую плотность заряда на поверхности микроребер, а следовательно, и меньшую емкость. Во-вторых, емкость пропорциональна диэлектрической проницаемости электролита, которая принимает значение около 70 для EMIMBF<sub>4</sub> [9] и более 80 для раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В-третьих, в результате плазмохимических процессов пленки НКГ содержат большое количество C–H-связей [5]. Наличие таких связей влияет на смачиваемость поверхности тем или иным электролитом.

С практической точки зрения важным показателем суперконденсатора является запасаемая энергия, которая пропорциональна емкости и квадрату приложенного напряжения. При использовании ионной жидкости работа суперконденсатора возможна в более широком интервале напряжений (в данной работе 0–2 V для ионной жидкости против 0–1 V для водного раствора), что приводит к более высокому значению запасаемой энергии, несмотря на сравнительно низкую емкость (см. таблицу).

Выше было отмечено, что емкость пленки НКГ определяется емкостью образованного на ее поверхности двойного электрического слоя. При этом ячейка (суперконденсатор) может быть условно представлена как два последовательно соединенных конденсатора, каждый из которых представляет собой двойной слой, образованный вблизи поверхности каждого из электродов. Таким образом, емкость НКГ пленки ( $C_{\text{FILM}}$ ) можно оценить как удвоенную полную емкость суперконденсатора ( $C_0$ ). Из результатов, представленных в таблице, видно, что емкость пленки НКГ при использовании ионной жидкости в качестве электролита

составляет примерно  $38 \text{ mF/cm}^2$ . Учитывая, что масса пленки НКГ примерно равна  $10^4 \text{ g}$  [8], эта величина соответствует  $200 \text{ F/g}$ .

Результаты циклирования суперконденсатора с ионной жидкостью в качестве электролита представлены на вставке рис. 2, *b*. Видно, что величина емкости не изменяется в течение 300 циклов, что демонстрирует стабильность материала НКГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-4994.2012.2 и гранта РФФИ (11-03-12154-офи-м-2011).

## Список литературы

- [1] *Patric Simon, Yury Gogotsi* // *Nature*. 2008. V. 7. P. 845.
- [2] *Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М.* Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. № 4. С. 14–28.
- [3] *Chenguang Liu, Zhenning Yu, David Neff, Aruna Zhamu, Bor Z. Jang* // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 4863–4868.
- [4] *Chunsheng Du, Jeff Yeh, Ning Pan* // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 350–353.
- [5] *Krivchenko V.F., Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Timofeyev M.A., Stepanov A.S., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Vilkov O.Yu, Yashina L.V.* // *Carbon*. 2012. V. 50. N 4. P. 1477–1487.
- [6] *Andrew Chu, Paul Braatz* // *J. Power Sources*. 2002. V. 112. P. 236–246.
- [7] *Matthews M.J., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Endo M.* // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 10. P. 6585–6588.
- [8] *Krivchenko V.A., Maksimov Yu.M., Podlovchenko B.I., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Timofeyev M.A.* // *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. P. 264–265.
- [9] *Jianping Wu, John P.W. Stark* // *Meas. Sci. Technol.* 2010. V. 1. P. 781–788.