

Структура и электрохимические свойства наноуглеродного материала

О. Ю. Нищак^a, Н. Ф. Савченко, В. В. Хвостов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^anischak@physics.msu.ru

Статья поступила 05.06.2015, подписана в печать 07.07.2015.

Исследовался наноуглеродный материал, полученный методом дегидрогалогенирования сополимера ПВХ–ПВДХ. Результаты структурных исследований данного материала показали, что с увеличением температуры отжига растет доля цепочечной компоненты. Увеличение содержания цепочечных структур приводит к повышению удельной энергоемкости полученного материала от 5 до 25 Ф/г. Химическая активация приводит к существенному росту удельной емкости вплоть до 100 Ф/г.

Ключевые слова: наноуглерод, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия, энергонакопительные элементы, суперконденсатор.

УДК: 538.9. PACS: 61.43.Gt, 82.47.Uv.

Введение

Существующие энергонакопительные элементы можно разделить на аккумуляторные и суперконденсаторные. Одной из важнейших проблем создания энергонакопительных элементов со значительными удельными характеристиками является сочетание в них максимальной накапливаемой энергии и мощности. В настоящей работе представлены результаты разработки и исследования наноструктурированного углеродного материала с высокими энергонакопительными свойствами.

В настоящее время с целью получения высокой удельной емкости для электродов используются углеродные материалы с большой удельной поверхностью и электронной проводимостью, такие как активированные угли, графитовая ткань, нанотрубки, нанопористый углерод и др. [1] Ключевыми факторами при выборе таких материалов являются: удельная площадь поверхности, геометрия пор и их распределение по размерам, средний размер пор, смачиваемость и проводимость электролита в порах, наличие на поверхности электроактивных частиц.

Последние исследования показали, что за счет увеличения удельной поверхности были получены значения удельной емкости суперконденсаторов на основе углерода до 50 Ф/г. Дальнейшее повышение емкости не наблюдалось даже у наиболее пористых образцов [2]. Это связано с тем, что с уменьшением размера пор возрастает диффузионное сопротивление материала.

В связи с этим исследователи обратили внимание на углеродные наноструктуры, в особенности на квазиодномерные нанотрубки. Нанотрубки, с одной стороны, имеют высокую удельную поверхность при очень высокой электрической проводимости, а с другой — имеют низкий коэффициент диффузии ионов через стенку нанотрубки, что затрудняет проникновение ионов электролита в материал в процессе зарядки.

В обзоре [3] рассмотрены труды, где предложено оригинальное объяснение высокой электрохимической активности наноструктурированного углерода, связанное с низкой работой выхода линейных и квазилинейных фрагментов структур. Нашей научной группой была обнаружена аномально высокая интенсивность холодной эмиссии электронов с поверхности аморфного линейно-цепочечного углерода [4], что свидетельствует о низкой эффективной работе выхода этого материала и, как следствие, перспективности его применения в электрохимических энергонакопительных элементах.

Таким образом, наноструктурированные материалы на основе низкоразмерных форм углерода следует рассматривать как наиболее перспективные материалы для электродов энергонакопительных элементов с высокими удельными характеристиками.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния структурных характеристик наноуглеродного материала на удельную емкость суперконденсатора на его основе.

1. Методы получения и активации исследуемого наноуглеродного материала

В настоящей работе исследуется углеродный материал, получаемый в виде ваты методом химического дегидрогалогенирования волокон сополимера поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВДХ) [5]. Его активация осуществлялась термическим и химическим методами. Для проведения электрохимических исследований образцы измельчались на шаровой мельнице в атмосфере аргона до микронного размера и в виде мелкодисперсных порошков наносились на металлические электроды.

Отжиг проводился в два этапа. На первом этапе образцы отжигались на воздухе до температуры 300°С, в результате чего происходила десорбция остаточных продуктов химической реакции без изменений в структуре материала. На втором этапе

эти же образцы отжигались в атмосфере аргона при различных температурах с шагом 100°C вплоть до 700°C , что приводило к структурной перестройке с образованием линейно-цепочечных углеродных фрагментов.

Химическая активация наноуглеродного материала осуществлялась двумя способами: 1) путем обработки в азотной кислоте при температуре 50°C и 2) выдерживанием в течение суток в концентрированном растворе гидроксида калия с последующим ступенчатым отжигом (сначала в течение получаса при 500°C , затем в течение получаса при 700°C). Для удаления остаточных реагентов химической активации образцы подвергались тщательной промывке. Лучшие результаты по удельной емкости были получены после активации в гидроксиде калия.

2. Методы диагностики наноуглеродного материала

Идентификация структуры исследуемого наноуглеродного материала проводилась методами электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), Оже-электронной спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и спектроскопии характеристических потерь электронов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования химического состава образцов методами рентгеновского микроанализа и ЭСХА показали, что в результате дегидрогалогенирования и отжига материал становится практически полностью углеродным (атомная доля углерода составляет более 95%). Электронно-микроскопическое исследование данного наноуглеродного материала после термической обработки при 400°C выявило уменьшение среднего диаметра волокон после отжига примерно в два раза. Удельная поверхность такого материала, измеренная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, составляет $550\text{ м}^2/\text{г}$. Электропроводность углеродного волокна растет по мере увеличения температуры отжига, изменяясь от $0.13 \cdot 10^{-6}\text{ См/см}$ при 300°C до 0.59 См/см при 700°C .

На рис. 1, а представлен характерный КР-спектр исследуемого наноуглеродного материала. В спектре наблюдаются три характерных пика: пик в области 1600 см^{-1} , соответствующий графитоподобной структуре; широкий пик $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, обычно приписываемый наноструктурированному графиту [6], и $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ — кумуленовым и полииновым цепочечным структурам [7]. Для определения вклада той или иной структурной компоненты КР-спектры раскладывались на составляющие по функциям Гаусса. По площади под гауссовой кривой рассчитывалась доля различных компонент. На рис. 1, б приведена зависимость относительного

вклада графитоподобной и цепочечной составляющей от температуры отжига. Как видно из графика, доля графитоподобной компоненты практически не меняется, полуширина этого пика также остается постоянной. Вклад цепочечной компоненты с увеличением температуры отжига возрастает в 5 раз. Основной рост этого пика начинается при температурах выше 300°C . При этом наблюдается увеличение проводимости на 2 порядка после отжига в диапазоне температур $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$, что, вероятно, связано с увеличением вклада цепочечных структур и упорядочения графитоподобной компоненты. Следует отметить, что вклад наноструктурированного графита с увеличением температуры отжига уменьшается, что можно объяснить увеличением размера кристаллита [6].

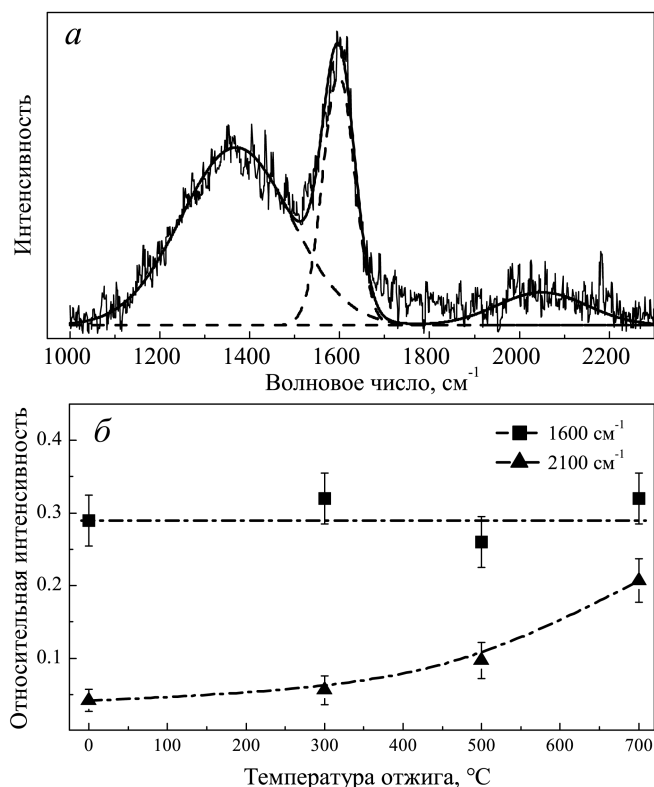


Рис. 1. а — Типичный КР-спектр наноуглеродного материала; б — зависимость относительного вклада в структуру материала графитоподобной и цепочечной составляющих от температуры отжига

На рис. 2 представлены интегральные Оже-спектры образцов после отжига при различных температурах (энергия отсчитывается от уровня Ферми). Как видно, при повышении температуры отжига низкоэнергетический край спектра смещается в сторону уровня Ферми. Это свидетельствует об увеличении плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, что объясняет рост проводимости в процессе отжига.

Электрохимические характеристики исследуемого углеродного материала измерялись по двухэлектродной схеме методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins P-150. В качестве

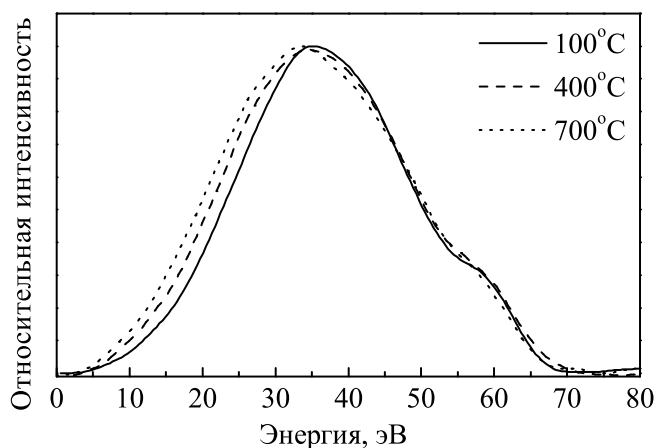


Рис. 2. Интегральные Оже-спектры исследуемых образцов после отжига при различных температурах

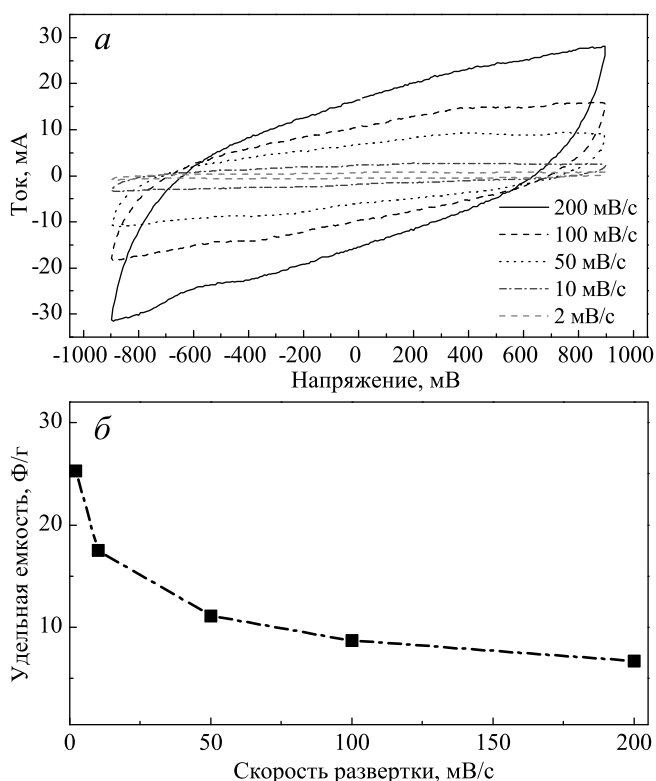


Рис. 3. а — Циклические вольтамперограммы образца после отжига при 700°C в атмосфере аргона при различных скоростях развертки; б — зависимость удельной емкости от скорости развертки

электролита использовался водный раствор гидроксида калия (6 М КОН). Типичные вольтамперограммы образцов после отжига имеют вид, изображенный на рис. 3, а. На рис. 3, б показана зависимость удельной емкости от скорости развертки, рассчитанная по соответствующим вольтамперограммам. Как видно из графика, удельная емкость увеличивается в 3.5 раза с уменьшением скорости развертки, что связано с большим содержанием в материале нанопор, малый диаметр которых ограничивает диффузию ионов электролита. Отсюда следует, что значение удельной емкости нашего материала определяется в большей степени не его электропровод-

ностью, а ионной проводимостью, имеющей интеркаляционный (диффузионный) механизм. Наклон циклических вольтамперограмм, также уменьшающийся при уменьшении скорости развертки, подтверждает определяющий вклад ионной проводимости.

Измерения удельной емкости материала после отжига при различных температурах показали значительное увеличение емкости после отжига при 700°C (6 Ф/г после 400°C и 25 Ф/г после 700°C). Этот результат можно объяснить ростом после отжига электрической проводимости материала. Подобные значения удельной емкости характерны для активированных углей, химическая активация которых приводит к дополнительному увеличению емкости. Так, в работе [8] показано, что активация в гидроксиде калия приводит к увеличению удельной емкости с 30 до 47 Ф/г.

В связи с этим нами были проведены эксперименты по изучению влияния химической активации на емкостные характеристики исследуемого материала. На рис. 4 показаны циклические вольтамперограммы материала, активированного в КОН. Удельная емкость, рассчитанная по соответствующим вольтамперограммам, составляет 9.7 Ф/г при скорости развертки 50 мВ/с и 100.7 Ф/г при скорости 5 мВ/с. Следует отметить, что при высокой скорости развертки удельные емкости химически активированного и неактивированного материалов практически совпадают, а при низкой скорости развертки активированный материал имеет в 4 раза большую емкость. Такой результат, очевидно, связан с открытием в результате химической обработки недоступных ранее нанопор.

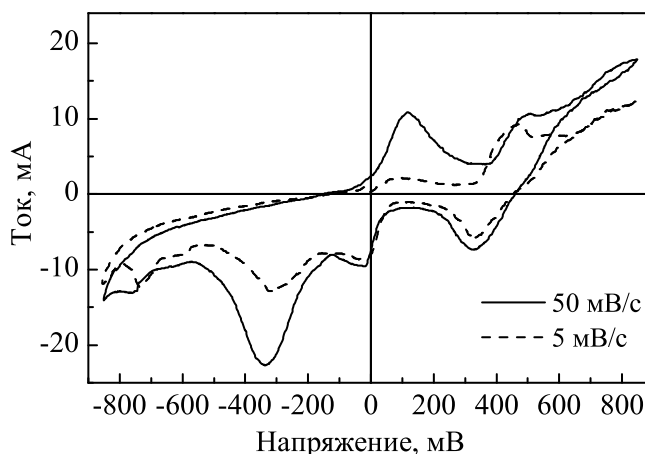


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы материала, активированного в КОН, для скоростей сканирования 5 и 50 мВ/с

В таблице приведены сводные результаты электрохимических экспериментов. Из этих данных следует, что для достижения высокой энергоемкости материала необходим его отжиг при высокой температуре — 700°C. В результате удельная емкость возрастает в 5 раз. Химическая активация приводит

Значения удельной емкости исследуемого наноуглеродного материала при различных способах активации

Активация, °С	Удельная емкость, Ф/г
300	5
400 (Ar)	6
700 (Ar)	25
700 (Ar) + HNO ₃	40
700 (Ar) + KOH	100

к дополнительному четырехкратному увеличению удельной емкости.

4. Теоретический анализ и модельные расчеты

Для объяснения экспериментальных результатов были проведены модельные расчеты вольтамперограмм с учетом двух параметров: проводимости материала и размера его пор. Моделирование проводилось по методике, предложенной в работе [9]. Для идеальной вольтамперограммы приложенное напряжение V_t (в отсутствие поляризации) в момент времени t записывается как

$$V_t = V_1 \pm v \cdot t,$$

где V_1 — начальное напряжение, v — скорость развертки.

При наличии значительного внутреннего сопротивления R , связанного с ограничением диффузии ионов в порах и между кристаллитами, на нем возникает падение напряжение IR . Тогда

$$V_t = V_1 + vt - IR \quad \text{при } 0 < t < V_2/v,$$

$$V_t = V_1 - vt - IR \quad \text{при } V_2/v < t < 2V_2/v,$$

где V_2 — максимальный диапазон напряжений.

Дифференцируя эти уравнения по времени и решая их в соответствии с условиями

$$I_+(0) = I_- \left(\frac{2V_2}{v} \right), \quad I_+ \left(\frac{V_2}{v} \right) = I_- \left(\frac{V_2}{v} \right),$$

получим следующие уравнения для положительного I_+ и отрицательного I_- токов:

$$I_+(V) = Cv - \frac{2vC}{1 + \exp \left(-\frac{V_2}{vRC} \right)} \cdot \exp \left(-\frac{t}{RC} \right)$$

$$\text{при } 0 < t < V_2/v,$$

$$I_-(V) = -Cv + \frac{2vC}{\exp \left(-\frac{V_2}{vRC} \right) \left(1 + \exp \left(-\frac{V_2}{vRC} \right) \right)} \cdot \exp \left(-\frac{t}{RC} \right) \quad \text{при } V_2/v < t < 2V_2/v.$$

На рис. 5, а приведены расчетные токи заряда и разряда ($I(V)/vC$) для разных скоростей развертки v в зависимости от внешнего измеряемого напряжения ($V_m = V_t + IR$) на ячейке с параметрами $R = 75$ Ом, $C = 0.1$ Ф, $V_2 = 1$ В. Как следует из рисунка, при достаточно низкой скорости развертки

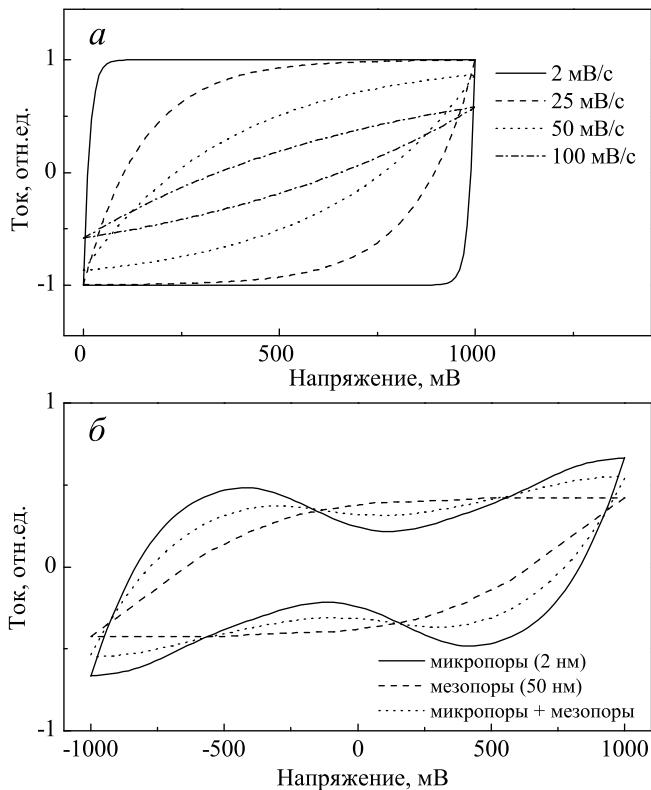


Рис. 5. а — Расчетные вольтамперограммы электрохимической ячейки для различных скоростей развертки; б — Расчетные вольтамперограммы электрохимической ячейки с микропористыми, мезопористыми и смешанными электродами

ток довольно мал, так что IR -потери незначительны и вольтамперограмма по существу соответствует идеальному конденсатору. При увеличении скорости развертки ток увеличивается и IR -потери становятся существенными. В результате уменьшается ток, а вольтамперограмма, которая имела «емкостной» вид при низких v , становится более резистивной с увеличением v . При очень больших скоростях развертки вольтамперограмма приближается к чисто резистивному виду — линейной зависимости.

Конденсатор с материалом, имеющим различные размеры пор, может быть представлен как параллельное соединение мезопористого и микропористого конденсаторов с емкостями C_a и C_b соответственно. Принято считать диаметр микропор менее 2 нм, в то время как размер мезопор составляет от 2 до 50 нм.

При линейной развертке потенциала зависимость тока через каждый конденсатор от времени t выражается следующими формулами [10]:

$$I_a(V) = C_a v + \left(\frac{V_1}{R_a} - v C_a \right) \exp \left(\frac{-t}{R_a C_a} \right), \quad (1)$$

$$I_b(V) = C_b v + \left(\frac{V_1}{R_a + R_b} - v C_b \right) \exp \left(\frac{-t}{(R_a + R_b) C_b} \right). \quad (2)$$

Если время сканирования t велико по сравнению с $R_a C_a$, экспоненциальная часть уравнения (1) стре-

мится к нулю. Тогда уравнение (1) примет вид $I_a = vC_a$.

Так как диффузия ионов в микропорах протекает значительно медленнее, чем в мезопорах, сопротивление микропор будет гораздо больше, чем у мезопор ($R_b \gg R_a$). Кроме того, площадь поверхности микропор обычно значительно выше, чем у мезопор, в результате чего общие емкости $C_b \gg C_a$.

Если время t мало (высокая скорость сканирования) по сравнению с R_bC_b , экспоненциальную часть уравнения (2) можно считать единицей. Тогда I_b стремится к нулю, а общий измеренный ток — просто I_a . Постоянный ток на данном этапе можно использовать для измерения мезопористой емкости без учета вклада микропористой.

В другом крайнем случае, когда t велико (медленная скорость сканирования) по сравнению с R_bC_b , оба экспоненциальных члена в уравнениях (1) и (2) равны нулю и уравнение (2) выражается как $I_b = vC_b$, а общий измеренный ток $I_a + I_b = v(C_a + C_b)$.

Таким образом, емкости C_a и C_b можно получить отдельно, измеряя полный ток при быстрых и медленных скоростях сканирования. Как показал теоретический анализ и моделирование (рис. 5, 6), использование метода циклической вольтамперометрии позволяет рассчитывать различные характеристики и параметры суперконденсаторов.

Из результатов моделирования можно заключить, что уменьшение электропроводности электродного материала приводит к искажению идеальной для конденсатора вольтамперограммы (прямоугольник), которое проявляется в виде появления наклона характеристики, величина которого растет с увеличением сопротивления. Раскрытие нанопор в результате химической активации приводит к появлению на вольтамперограмме симметричных максимумов.

Заключение

В настоящей работе получен и исследован наноструктурированный углеродный материал с высокими энергонакопительными свойствами. Результаты исследования показали, что величина энергоёмкости полученного наноуглеродного материала определяется не только удельной поверхностью, но и особенностями его структуры. С целью повышения удельной емкости в работе проведены различные способы термической и химической активации исследуемого наноуглеродного материала. Показано, что при термической активации доля квазиодномерного углерода растет с увеличением температуры отжига. Для получения максимального значения энергоёмкости материала кроме накопления заряда за счет образования двойного электрического слоя на поверхности необходима активация интеркаляционных процессов в порах.

Список литературы

1. Simon P., Gogotsi Y. // Nat. Mater. 2008. **40**, N 7. P. 2596.
2. Vasile V.N., Obreja // Physica E. 2008. **40**, N 7. P. 2596.
3. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. // Успехи химии. 2008. **77**, № 11. С. 995.
4. Бабаев В.Г., Хвостов В.В., Гусева М.Б. и др. // Поверхность. 2007. № 5. С. 89.
5. Александров А.Ф., Бабаев В.Г., Гусева М.Б. и др. Патент на изобретение № 2261944. Зарегистрирован в Гос. реестре 10.10.2005.
6. Mallet-Ladeira P., Puech P., Toulouse C. et al. // Carbon. 2014. **80**. P. 629.
7. Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. **89**. P. 285506.
8. Natalia M., Sudhakar Y.N., Selvakumar M. // IJCT. 20013. **20**. P. 392.
9. Pell W.G., Conway B.E. // J. Electroanal. Chem. 2001. **500**. P. 121.
10. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y., 1980.

The structure and electrochemical properties of nanocarbon material

O. Yu. Nishchak^a, N. F. Savchenko, V. V. Khvostov

Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^anischak@physics.msu.ru.

Nanocarbon material prepared via dehydrohalogenation of PVC-PVDC copolymer was studied in this work. The results of structural characterization of this material reveal the growth in the chain component fraction with increasing temperature of annealing that increases the specific capacity from 5 to 25 F/g. Chemical activation results in a noticeable growth of the specific capacity to 100 F/g.

Keywords: nanocarbon, Raman spectroscopy, electron spectroscopy, energy-storage elements, supercapacitor. PACS: 61.43.Gt, 82.47.Uv.

Received 5 June 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2015).

Сведения об авторах

1. Нишчак Олеся Юрьевна — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: nischak@mail.ru.
2. Савченко Наталья Федоровна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: n.f.savchenko@gmail.com.
3. Хвостов Валерий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: vkhv@yandex.ru.