

12

Предельные емкостные параметры графеновых электродов суперконденсаторов. Квантовые ограничения

© М.Е. Компан, В.Г. Малышкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
E-mail: Kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 октября 2014 г.

Рассмотрены факторы, влияющие на удельные параметры пористых углеродных электродов для суперконденсаторов. Исходя из плотности состояний, рассчитаны удельные емкостные и зарядные характеристики электродного материала на основе графенов. Получена оценка максимально возможной удельной емкости для наноструктурных углеродных материалов.

Суперконденсаторы (конденсаторы с двойным заряженным слоем, EDLC) — устройства для накопления энергии и заряда с высокими удельными энергией и мощностью. В последнее время публикуется много статей, описывающих создание суперконденсаторов с электродами на основе различных форм наноструктурированного углерода [1–5]. Однако достигнуть ожидаемых удельных параметров не удается.

Например, в предельном случае графена — плоского однослойного углеродного листа — удельная (двусторонняя) поверхность должна составлять $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Используя типичную величину удельной емкости двойного слоя $20\text{--}50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (в зависимости от типа электролита) и простое перемножение этих величин, получаем оптимистичную оценку для возможной удельной емкости $c_{sp} = 500\text{--}1250 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Полученное

значение существенно выше удельных емкостей известных электродных конденсаторных материалов. Например, конденсаторный углеродный материал „Skeleton@“ при удельной поверхности около $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ демонстрирует удельную емкость на уровне $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [6].

Расхождение между оценкой и реально достигнутыми величинами было принято приписывать совместному действию нескольких причин — в первую очередь склонности нанообъектов к агрегации и плохой доступности части пор для электролита. Обратим внимание на то, что оба эти фактора допускают улучшение параметров за счет совершенствования технологии. Однако для получения реальной оценки достижимой удельной емкости необходимо учесть фундаментальные ограничения, обусловленные квантовым характером углеродных нанообъектов. Этому и посвящена данная работа.

Имея в виду получение предельных оценок, в дальнейшем будет рассматриваться материал (объект) с предельно высокой удельной площадью поверхности, т.е. графен. Существуют отдельные работы, публикующие данные о материалах с бóльшей удельной поверхностью, до $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ и выше, например [7], однако пока подобные результаты не обосновываются сколько-нибудь серьезно.

Электрическая емкость определяется как коэффициент пропорциональности между накопленным зарядом и обусловленным этим зарядом электрическим потенциалом (разностью потенциалов (U)). В случаях, когда эта величина не постоянна и изменяется при зарядке конденсатора, рассматривают дифференциальную емкость $C_d(U)$. Для дальнейшего формулу для емкости удобно записать в виде $1/C = U/Q$ ($1/C_d(U) = dU/dQ$).

В обычных конденсаторах потенциал (т.е. энергия на единицу заряда) возникает из-за электростатического взаимодействия накопленных на конденсаторе зарядов. В случае графена между вносимыми дополнительными зарядами и требующейся для этого энергией появляется дополнительная связь, возникающая из конечности плотности состояний электронов в графене.

Зонная структура графена имеет особенность в шести эквивалентных точках на границе зоны Бриллюэна. В этих точках состояния зоны проводимости и валентной зоны представляют собой два состыкованных вершинами конуса [8]. При этом плотность состояний для электронов проводимости (n) (и для дырок) в особой точке равна нулю и линейно растет по мере повышения энергии $n(E) = \alpha E$.

С учетом этого для заряжаемого внешним источником графена можно записать

$$\frac{1}{C_d} = \frac{dU}{dQ} = \frac{d\varphi}{dQ} + \frac{dE}{dQ} \quad (1)$$

(φ — электростатический потенциал, E — энергия (дырки) в зоне проводимости (валентной зоне)). Здесь и везде далее предполагается, что второй электрод конденсатора имеет бесконечную емкость.

С учетом того, что первый член выражения выше есть просто обычная геометрическая емкость ($d\varphi/dQ = 1/C_g$), а второй член отражает влияние квантовых эффектов, формулу (1) для эффективной (дифференциальной) емкости можно записать через геометрическую емкость и добавочный квантовый член ($1/C_q$)

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_q}. \quad (2)$$

Заметим, что полученная формула является формулой для емкости последовательных конденсаторов, иными словами, квантовая емкость всегда приводит к уменьшению эффективной емкости.

Впервые квантовая емкость была рассмотрена в [9] в контексте работы квантово-размерного транзистора. Экспериментально квантовая емкость графена определялась в работах [10,11], двуслойного графена — в работе [12]. В точке нулевого заряда эта величина составила величину порядка 5–6 $\mu\text{F/g}$, что в разы меньше того, что ожидается на основании геометрических представлений, в том числе для EDLC.

Реальные электродные материалы на основе графенов, естественно, не являются идеальными плоскими слоями. Тем не менее целесообразно на примере имеющихся данных по графену рассмотреть возможные предельные значения параметров, обусловленные квантовыми эффектами, и обусловленные этими эффектами особенности зарядных характеристик суперконденсаторов. Подобное рассмотрение может лечь в основу технических прогнозов и дать материал для объяснения аномалий поведения суперконденсаторов.

Будем считать, что отличия реального графеноподобного материала от идеального (деформации, примеси и дефекты) влияют на электрические параметры в первую очередь через локальные изменения концентрации носителей. Будем рассматривать два типа изменений концентраций — случайное (однородное) отклонение локальных концентраций (например, за счет термического возбуждения) и неоднородное

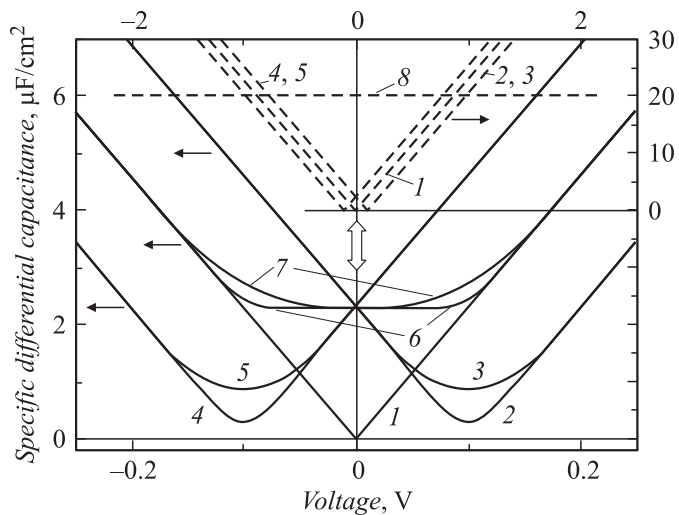


Рис. 1. Зависимости удельной (квантовой) емкости от напряжения для различных типов графеновых материалов. Вставка со штриховыми зависимостями в центре, вверху — те же зависимости в более широком масштабе, масштабы отложены по верхней и правой осям.

(преднамеренное или случайное легирование отдельных областей или всего материала). В основу расчетов взяты экспериментальные данные о квантовой емкости графена [10]. Согласно [10], за исключением окрестности точки нулевого заряда (т.е. области малых напряжений), дифференциальная квантовая емкость идеального графена равна $23 \mu\text{F}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V})$, т.е. в осях $C(U)$ представляет собой прямую линию, экстраполирующуюся в начало координат.

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости составляющих удельной емкости от напряжения для графенового листа с учетом возможных неидеальностей. На рисунке совмещены зависимости для относительно широкого интервала приложенных напряжений (штриховые линии, верхняя и правая оси) и область особенностей в окрестности малых напряжений (внизу).

Ход зависимости для удельной дифференциальной емкости идеального графена показывает кривая 1. Удельные емкости графенов,

легированных n -носителями при заполнении зоны проводимости до уровня выше особой точки на 0.1 eV , показаны кривыми 2, 3, зависимости 4, 5 — аналогично, для материала, легированного p -носителями. Зависимости 6, 7 — удельные емкости для материала, не легированного в среднем, но содержащего (на одной пластине) области с n - и p -легированием. При этом зависимости 2, 4, 6 предполагают дополнительный однородный разброс концентраций, соответствующий термическому возбуждению при комнатной температуре; для кривых 3, 5, 7 предполагается разброс концентраций, эквивалентный температуре 1500 K . (Случайный разброс концентраций здесь и далее будет характеризоваться температурой, обеспечивающей соответствующий уровень случайного отклонения концентраций от равновесной.) Штриховая горизонталь 8 показывает уровень типичной удельной емкости для двойного заряженного слоя — $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, не зависящий от напряжения.

Заметим, что при ненулевом в среднем легировании материала пластин зависимость емкости от напряжения становится более сложной, и, в частности, может иметь минимум при некоторых значениях напряжения на пластине. Минимум ясно виден на графиках 2, 3, 4, 5 рис. 1. Такой минимум будет связан с тем, что при заполнении зон носителями тока при некоторых значениях напряжения уровень Ферми будет проходить через особую точку — через область стыковки конусов зоны проводимости и валентной зоны.

Сложные зависимости емкости от напряжения приводят к нетривиальной форме зарядных кривых $U(Q)$. Рассчитанные зарядные кривые квантовой емкости для конденсаторов с различными типами электродных материалов показаны на рис. 2. Область малых напряжений того же графика в увеличенном виде показана на вставке. Зависимости 1, 2, наложенные на рисунок, — рассчитанные кривые зарядки для нелегированной (в среднем) пластины, с однородным (300 и 1500 K) разбросом концентраций. Кривые 3 и 4 — зависимости напряжения от величины накопленного заряда для суперконденсатора из легированного и частично разупорядоченного графенового материала. Минимум удельной емкости, показанный на рис. 1, приводит к появлению на этой кривой аномалии — резкому ступенеобразному возрастанию напряжения. Кривые 5 и 6 на этом рисунке — зарядные кривые, аналогичные кривым 3, 4, однако знак легирующих носителей здесь противоположный по отношению к кривым 3, 4. Линия 7 соответствует

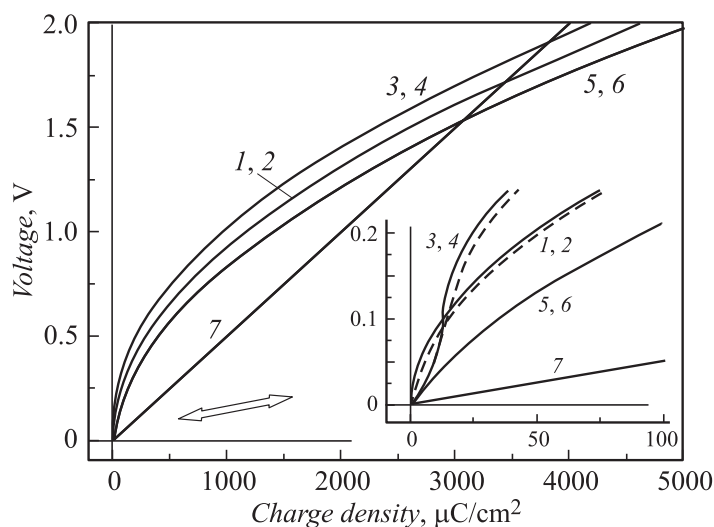


Рис. 2. Зависимости напряжения на емкости от величины накопленного заряда ($U(Q)$) для различных типов материалов на основе графенов (1–6) и для двойного заряженного слоя с постоянной удельной емкостью ($20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) (7).

зарядке типичной емкости двойного слоя ($20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) и приведена для сравнения.

При применении полученных выше результатов к реальным суперконденсаторам необходимо учитывать, что в общем случае их емкость обусловлена возникновением двойного заряженного слоя на интерфейсе электрод–электролит. Эта емкость будет эффективно включена последовательно с квантовой емкостью графенового материала. Это учтено в данных, показанных на рис. 3. На этом рисунке приведены более удобные для практических расчетов интегральные значения емкостей (т.е. $Q(U)/U$) — как функция внешнего приложенного напряжения. Вторая пара кривых показывает зависимость удельной энергии конденсатора на основе графенового материала от зарядного напряжения, также с учетом заряжения и двойного слоя. Кривые 1, 3 для случайного разброса концентраций на уровне 300 К, кривые 2, 4 — для разброса на уровне 900 К.

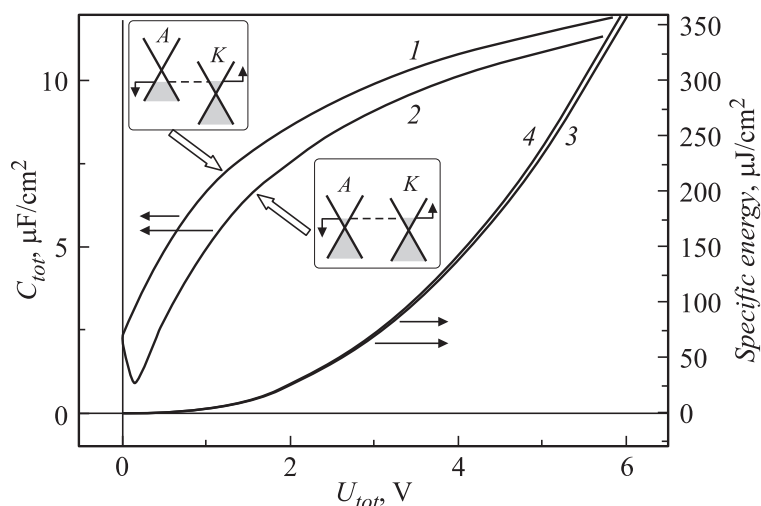


Рис. 3. Характеристики суперконденсатора на основе графенов, учитывающие зарядные двойные слои у поверхности углеродного материала. Кривые 1, 2 (по левой оси) — зависимости интегральной емкости от приложенного напряжения ($Q(U)/U$). Рассчитаны для материалов со случайным легированием на уровне 300 К и имеющих разное по знаку легирование на уровне 900 К. Кривые 3, 4 — энергии суперконденсатора в зависимости от приложенного напряжения для тех же двух типов материалов.

Необходимо отметить, что емкостные аномалии и аномалии вида зарядных кривых для суперконденсаторов на основе графенов должны наблюдаться при относительно небольших напряжениях заряда — порядка десятков/сотен милливольт. Из этого следует, что наиболее заметно квантовые особенности должны проявляться для твердотельных суперконденсаторов (ионисторов) и суперконденсаторов на основе водных электролитов с напряжением разложения электролита 0.6–1 V.

В целом в работе впервые прослежено влияние квантовых эффектов, характерных для графенов, на свойства материалов для суперконденсаторов и на их рабочие характеристики. Особое внимание уделено оценке предельных параметров, что очень важно для технического прогнозирования.

Авторы благодарят за поддержку Программу Президиума РАН.

Список литературы

- [1] *Vivechand S.R.C., Rout C.S., Subrahmanyam K.S., Govingaraj A., Rao C.N.R.* // J. Chem. Sci. 2008. V. 120. N 1. P. 9–13 (117 F/g).
- [2] *Mahmood N., Zhang C., Yin Y., Hou Y.* // J. Mat. Chem. A. 2014. V. 2. P. 15–32.
- [3] *Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu D., Jang B.Z.* // Nanoletters. 2010. V. 10 P. 4863–4868.
- [4] *Kannappan S., Kaliyappan K., Maian R.K., Pandan A.S., Yang H., Lee Y.S., Jang J.H., Lu W.* // arXiv:1311.1548 [cond-mat.mtrl-sci]
- [5] *Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 13 103–13 107.
- [6] www.skeletontech.com
- [7] *Ji H., Zhao X., Qiao Z., Jung J., Zhu Y., Lu Y., Zhang L.L., Allan H. MacDonald, Rodney Ruoff* // Nature Com. 5.3317/DOI;101038/(2014)
- [8] *Castro Neto A.N., Guinea F., Peres N.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109–162.
- [9] *Luryi S.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N. 6. P. 501–5–3.
- [10] *Xia J., Chen F., Li J., Tao N.* // Natur Nanotech. 2009. V. 4. P. 505–509.
- [11] *Dröscher S., Roulleau P., Molitor F., Studerus P., Stampfer C., Ensslin K., Ihn T.* // Appl. Phys Lett. 2010. V. 96. P. 152 104.
- [12] *Bhahacharya S., Mahapatra S.* // Physica. E. 2012. V. 44. N 7–8. P. 1127–1131.