

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ СУБСТРАТАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

М.С. Плеханов*, А.С. Конашук, Е.О. Филатова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: plexanovmax@mail.ru

В настоящее время актуальной научной проблемой является создание основ для разработки устройств хранения электроэнергии, которые будут способны быстро (за считанные секунды) полностью заряжаться, устойчивых к большому числу циклов зарядки-разрядки, в том числе при жестких внешних условиях (при низких температурах), будут позволять использовать гибкий диапазон рабочих напряжений и не иметь эффекта памяти. Описанным характеристикам соответствуют суперконденсаторы – конденсаторы с крайне малым расстоянием между обкладками и большой площадью границы обкладок и диэлектрика.

Слабым местом суперконденсаторов является низкая удельная емкость, которую можно увеличить, создав более развитую поверхность контакта обкладок с диэлектриком, тем самым увеличив площадь поверхности, на которой будет происходить заряджение двойного электрического слоя.

Таким образом научной проблемой в данной области является создание подложки с развитой поверхностью, которая сможет служить обкладкой конденсатора и нанесением на эту подложку тонкого слоя диэлектрика, который будет максимально равномерно покрывать обкладку, повторяя ее рельеф.

Популярной, в качестве несущих электродов, сейчас является область материалов на основе различных модификаций углерода, таких как активированный уголь, модифицированный графен, графит, углеродные нанотрубки и т.д. Например, в [1] авторы приводят данные о емкости конденсаторов, реализованных на электродах из восстановленного оксида графена в двух модификациях: чистого и допированного хлором. При допировании электродных материалов удельная емкость возрастает с 100.5 Ф/г до 178.4 Ф/г. Данный эффект, возникающий при введении атомов хлора, возникает в связи со снижением агломерации листов графена и увеличением подвижности электронов.

Перспективным материалом для электродов суперконденсатора являются углеродные нанотрубки (УНТ) поскольку они имеют высокую доступную площадь поверхности, низкое удельное сопротивление и хорошую термическую и химическую стабильность, а их электропроводность превосходит многие другие материалы [2]. Для обеспечения максимально развитой поверхности электрода, формируемого из УНТ, необходимо предотвратить агломерацию и стабилизировать их упорядоченными в одном направлении. Один из путей достижения такого эффекта является добавление к массе УНТ некоторого количества органических полимеров, например,

полистирол сульфоновой кислоты, которая оборачиваясь вокруг трубок, создает отрицательно заряженный защитный слой, стабилизирующий нанотрубки за счет электростатического отталкивания. [3]

Помимо выбора материала подложки и способа организации ее поверхности открытым остается вопрос о методе нанесения слоя диэлектрика, равномерно покрывающего субстрат. Известно множество методов получения наноматериалов в виде тонкослойных покрытий: плазменное напыление, пиролиз аэрозолей, термическое испарение, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), жидкофазная эпитаксия и т.д. В большинстве этих методов процессы конденсации, роста пленки, кристаллизации материала происходят самопроизвольно. Управление составом и структурой продукта осуществляется изменением температуры, давления паров или концентрации растворов, временем контакта, внешними электрическими и магнитными полями. Так, например, в [4] методом гидротермального синтеза были получены тонкие пленки V_2O_5 на подложках, сформированных из углеродных нанотрубок и супер активированного угля. Полученная таким методом пленка представляет собой сросшиеся плоские кристаллиты. Такой механизм роста покрытия неизбежно приводит к существенному разбросу толщин пленки и не точности повторения пленкой морфологии подложки.

В последние годы для создания качественных ультратонких слоев интенсивно изучаются процессы “ALD-технологии” (Atomic Layer Deposition), известная также как метод молекулярного наслаивания [5]. Для корректного протекания процесса ALD на поверхности твердого тела, как исходной, так и образующейся в ходе синтеза необходимо наличие достаточного количества функциональных групп с таким взаимным расположением, которое обеспечит возможность возникновения связей между присоединившимися атомами с образованием трёхмерной решётки синтезируемого твёрдого вещества. В связи с чем возникает закономерный вопрос о функционализации поверхности подложки.

Окисление является самым распространенным способом химической модификации углеродных нанотрубок, используемой для их функционализации. В результате такой обработки на поверхности углеродных нанотрубок формируются различные кислородсодержащие группы – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные. Наиболее часто на поверхности окисленных УНТ фиксируют карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы. Эффективность окисления часто связывают с количественным содержанием функциональных групп, которое оценивают либо в процентах от общей массы, либо посредством величины степени функционализации (число или количество в молях функциональных групп, приходящихся на единицу массы УНТ). [6]

Существует широкий ряд способов окисления УНТ. Возможно окисления смесями различных кислот или чистыми, концентрированными кислотами, при этом вероятно возникновение функциональных групп, содержащих

центральные атомы кислоты, например, при обработке нанотрубок концентрированной серной кислотой на поверхности могут возникать сульфатгруппы [7]. Эффективным является окисление УНТ плазмой при атмосферном давлении. Длительность процесса составляет несколько миллисекунд. Суммарное содержание кислорода в составе гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности составляет 6,6 масс. % [8]. В [9] продемонстрирована успешная функционализация УНТ плазмой, которая обеспечила возрастание количества центров зарождения пленки платины, наносимой методом ALD.

Наличие любых из вышеперечисленных функциональных групп на поверхности подложки должно обеспечивать возможность нанесения оксидных пленок методом ALD.

В рамках данной работы ALD технология использовалась для нанесения тонких пленок Al_2O_3 и TiO_2 с точным контролем их толщины. В качестве субстрата использовались углеродные материалы, а именно стеклоуглерод и графит. В эксперименте было задействовано по две подложки каждой модификации углерода и предварительная функционализации поверхности проводилась двумя методами. Одна пара графита и стеклоуглерода обрабатывалась в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре в течении часа, другая пара образцов была подвергнута плазменному облучению на воздухе. Количество циклов обработки в реакторе ALD установки задавалось из расчета получить пленки толщиной 10 нм. Первичная оценка толщин полученных пленок проводилась методом эллипсометрии с подложкой свидетелем. Исходя из полученных результатов толщина пленки составила 7-9 нм. Атомная и электронная структура наносистем была исследована в центре синхротронного излучения BESSY II (Берлин) методом квантового выхода внешнего фотоэффекта (NEXAFS). Эти измерения подтвердили наличие тонких равномерных пленок оксидов, равномерно покрывающих поверхность подложек.

Данные исследования являются первым шагом к разработке технологии получения оксидных пленок на углеродных субстратах с развитой поверхностью, что в конечном итоге может стать серьезным шагом на пути к созданию суперконденсаторов с высокой удельной емкостью.

Список литературы

1. *Kakaei K., Hamidi M., Husseindoost S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 479. P. 121–126.
2. *Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L.* // Nano Energy. 2017. V. 36. P. 268–285.
3. *Sharma R.K., Zhai L.* // Electrochimica Acta. 2009. V. 54. P. 7148-7155.
4. *Wang Q., Zou Y., Xiang C., Chua H., Zhanga H., Xua F., Suna L., Tang C.* // Ceramics International 2016. V. 42. P. 12129–12135.
5. *Kakaei K., Hamidi M., Husseindoost S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 479. P. 121–126.

6. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013.
7. Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. P. 635 – 651.
8. Martín O., Gutierrez H.R., Maroto-Valiente A. // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 140. P. 499 – 507.
9. Dameron A.A., Pylypenko S., Bult J.B., Neyerlin K.C., et al. // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 5212–5221.