

УДК 548.73/.75+621.315.592
PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, М.В. Беркешук, І.І. Будзуляк, О.Д. Магомета

Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено вплив лазерного опромінення на електрохімічні параметри активованого вуглецевого матеріалу (АВМ), легованого марганцем. Показано, що лазерне опромінення АВМ імпульсами YAG-лазера з частотою $f=56-60$ Гц і енергією в імпульсі в межах $0,01-0,02$ Дж/см² призводить до покращення характеристик відповідних електрохімічних конденсаторів (ЕК), при цьому оптимальним є використання АВМ легованого 0,5 мас. % марганцем.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, активований вуглецевий матеріал, лазерне опромінення.

Стаття поступила до редакції 04.08.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Одним із перспективних напрямків в області розробки перезаряджуваних хімічних джерел електроенергії є створення високоефективних електрохімічних конденсаторів (ЕК), що працюють за принципом заряд-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах з великою питомою поверхнею [1-3]. Важливим етапом при створенні ЕК є отримання базового матеріалу для побудови електродів. До таких матеріалів належать оксиди металів (RuO₂, IrO₂) [4], полімерні матеріали (поліпірол, поліанілін та їх похідні) [5] та активовані вуглецеві матеріали (АВМ) [6]. Серед зазначених матеріалів особливий інтерес викликає вуглець, як матеріал, що характеризується хімічною стійкістю до різноманітних електролітів, відносно нескладною технологією отримання, доступністю і дешевизною. Проте, відомі технології далеко не завжди дають змогу отримувати АВМ, придатних для побудови високоефективних ЕК, тому АВМ додатково активують тими чи іншими способами. До таких належать хімічна відмивка вугілля в кислому і лужному середовищах [7], додаткова термічна обробка [8], легування металами з високою електронною густиною [9-10]. Зокрема, легування Mn [10] суттєво покращує параметри ЕК, проте, одне лише легування не дозволяє впровадити Mn вглиб матриці АВМ, і він зосереджується в основному на поверхні. В результаті цього при багаторазовому циклюванні ЕК, атоми Mn вимиваються з АВМ

електролітом і параметри ЕК погіршуються. З метою запобігання даного явища нами проводились опромінення даного АВМ імпульсами YAG-лазера, що працював в режимі модульованої добротності.

В роботі встановлено оптимальні параметри лазерного опромінення, досліджено його вплив на електрохімічні параметри АВМ та показано можливість вибіркового покращення параметрів ЕК шляхом лазерного опромінення АВМ.

І. Експеримент

В якості об'єкта дослідження використовувався АВМ, отриманий із фруктових кісточок шляхом їх карбонізації з наступною активацією в закритому реакторі при високому тиску [11]. Легування АВМ марганцем проводили з використанням KMnO₄, де Mn має найвищу ступінь окислення, і становить 7⁺. Для цього в 5% розчин KMnO₄ об'ємом 100см³ додавали 6,5 см³ етилового спирту і після закінчення реакції додавали 5 см³ HNO₃ та нагрівали до температури 80°C. Отриманий осад промивали дистильованою водою до відсутності іонів NO₃⁻ і сушили при температурі 20°C. Після цього осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях і додавали АВМ, а суміш після ретельного перемішування сушили при температурі 140 °C до сталої маси.

Лазерне опромінення АВМ проводили імпульсним YAG:Nd³⁺ лазером, що працював в режимі модульованої добротності ($\tau = 15$ нс.,

$f = 26-56$ Гц $E = 10-30$ мДж, $\lambda = 1,06$ мкм, тривалість опромінення 1,5-5 хв.). Вказані режими опромінення суттєво впливають на просторовий перерозподіл впровадженого Mn, зокрема, внаслідок лазерної дії

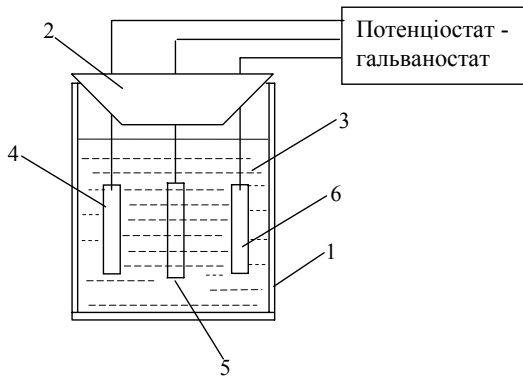


Рис. 1. Електрохімічна комірка: 1 – скляна комірка, 2 – герметизуюча кришка, 3 – електроліт, 4 – робочий електрод, 5 – електрод порівняння, 6 – допоміжний електрод.

максимум такого перерозподілу зміщується вглиб матеріалу, а отже, в процесі заряду/розряду істотно зменшується вимивання Mn електролітом.

На основі модифікованого вказаним чином АВМ були сформовані електрохімічні комірки за трьохелектродною схемою (рис. 1), у якій у якості робочого електроду використовувався АВМ з відповідним процентним вмістом марганцю, допоміжним був платиновий електрод, а електродом порівняння служив хлор-срібний електрод Ag/AgCl. Потенціал вуглецевого матеріалу відносно електроду порівняння становив $-0,33$ – $-0,28$ В. В якості електроліту використовувався 30 % водний розчин КОН. Імпедансні вимірювання на спектрометрі Autolab PGSTAT / FRA-2 (Голландія) в інтервалі частот $10^{-2} - 10^5$ Гц.

Циклічні вольтамперограми вуглецевих електродів знімалися в області потенціалів $-1 \div 0,2$ В з використанням вище наведеної трьохелектродної комірки з хлор-срібним електродом порівняння; швидкість сканування становила відповідно 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с.

II. Результати та обговорення

Для з'ясування залежності зміни властивостей АВМ від параметрів лазерного опромінення нами була введена функція зміни параметрів АВМ:

$$f_{AB}(x) = \frac{C(x) K(x)}{C_0 K_0} - 1 \quad (1)$$

де $f_{AB}(x)$ – функція зміни параметрів АВМ, x – відповідний параметр, $C_0, K_0, C(x), K(x)$ – ємність та кулонівська ефективність АВМ відповідно до і після лазерного опромінення. В якості

досліджуваного матеріалу вибирався АВМ, отриманий із фруктових кісточок (вишня), легований до 0,6 мас. % марганцем.

На рис. 2,3,4 зображені залежності $f_{AB}(x)$ від вказаних параметрів лазерного опромінення. Залежність $f_{AB}(x)$ від частоти слідування імпульсів (рис. 2) має лінійний характер і монотонно зростає

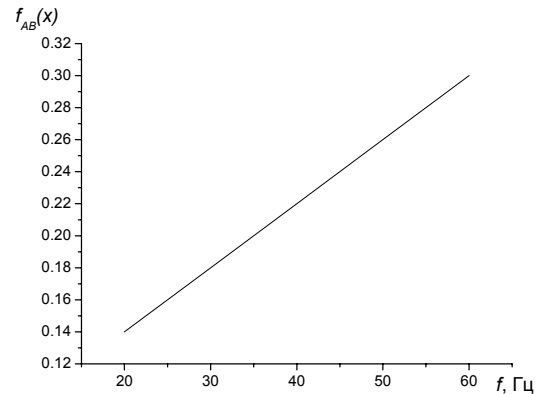


Рис. 2. Залежність $f_{AB}(x)$ від частоти слідування імпульсів лазерного опромінення.

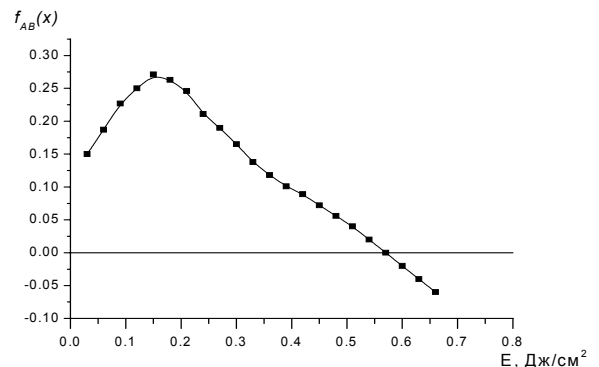


Рис. 3. Залежність $f_{AB}(x)$ від енергії імпульсу лазерного опромінення.

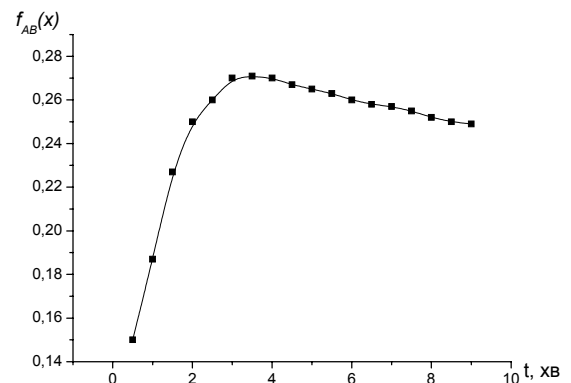
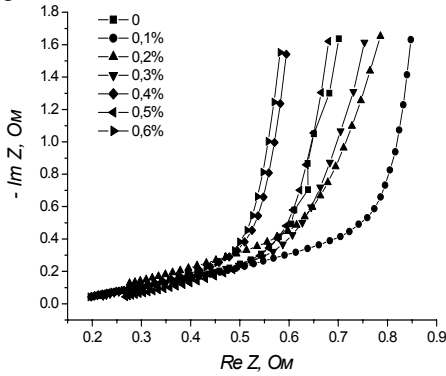


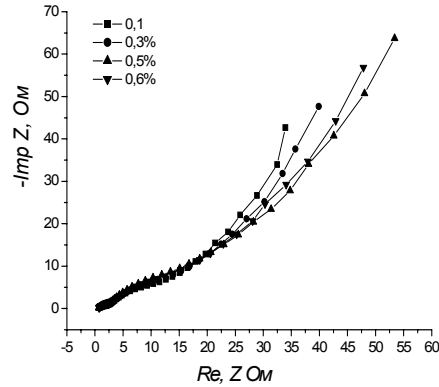
Рис. 4. Залежність $f_{AB}(x)$ від тривалості лазерного опромінення.

при збільшенні частоти слідування імпульсів. Дану залежність можна пояснити тим, що зростання частоти надходження імпульсів призводить до

зростання енергії, яка поглинається АВМ за однаковий проміжок часу, а відповідно – зростає і $f_{AB}(x)$. Частота звукового генератора вибирається з огляду на те, щоб вона значно перевищувала частоту надходження імпульсів, і таким чином унеможливила повторне опромінення однієї частинки, а отже вся поглинута енергія розподіляється рівномірно по об'єму зразка.



а



б

Рис. 5. Діаграми Найквіста для активованого вуглецевого матеріалу з різним процентним вмістом Mn:

а) для неопроміненого зразка; б) для опроміненого зразка.

З рис. 3 видно, що функція $f_{AB}(x)$ досягає максимуму при $E_m = 0,15$ Дж/см², а відповідно при даній енергії максимальними будуть ємність і кулонівська ефективність ЕК, сформованих на основі опроміненого АВМ. При $E < E_m$ енергії в імпульсі недостатньо для суттєвих змін параметрів АВМ і $f_{AB}(x)$ монотонно зростає при зростанні E до значення E_m . При $E > E_m$ зростання E призводить до займання, а відповідно і до руйнації досліджуваного зразка, в результаті чого $f_{AB}(x)$ спадає і може набувати навіть від'ємних значень, що свідчить про погіршення параметрів АВМ.

Тривалість опромінення, в першу чергу, визначає частину маси АВМ, яка була опромінена за даний час. Тому, як видно з рис. 4, при $t < t_o$ $f_{AB}(x)$ монотонно зростає. Проте, при досягненні оптимального часу t_o ($t_o = 3$ хв) функція $f_{AB}(x)$ досягає максимуму, що дає підставу стверджувати, що опромінена практично вся маса. При $t > t_o$ $f_{AB}(x)$ монотонно спадає, так як пориста структура АВМ внаслідок перегріву зазнає незворотніх змін.

Отже, як впливає з рис. 2, 3, 4 оптимальними параметрами лазерного опромінення АВМ для вказаних цілей є: $\tau = 10$ нс, $f = 56$ Гц $E = 0,15 \pm 0,03$ Дж/см², $\lambda = 1,06$ мкм, тривалість опромінення $3 \pm 0,6$ хв.

Властивості електрохімічних систем зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. Метод імпедансної спектроскопії дозволяє вивчати даний відгук в досить

широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц), що дає змогу говорити про доцільність використання даного методу в розв'язанні поставленої задачі.

На діаграмах Найквіста, отриманих для опроміненого АВМ (рис 5,б), в області високих частот спостерігаються дві ділянки у вигляді асиметричного півкола, тоді як для неопроміненого зразка на даних діаграмах(рис. 5,а) спостерігається

тільки один фрагмент такої ділянки. Автори [10] пояснюють наявність даного фрагменту малоінтенсивними фарадеївськими процесами на межі розділу електрод – електроліт. Появу другої ділянки у вигляді півкола при опроміненні АВМ можна пояснити перерозподілом заряду в ПЕШ та його неоднорідності.

Як правило, імпедансні залежності моделюються RC- еквівалентним ланцюжком [2, 12]. Проте, в даному випадку виникають труднощі з підбором еквівалентної схеми у зв'язку з тим, що вуглецеві матеріали мають доволі складний розподіл пор за розмірами. Для розрахунку електрохімічних параметрів лазерно опроміненого АВМ нами запропонована схема, зображена на рис. 6. В даній схемі R_1 – послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів, елементи постійної фази ємнісного типу CPE_1 CPE_2 , які враховують неоднорідність ємності, зумовленої фарадеївськими процесами, R_2 , R_3 – фарадеївський опір, CPE_3 – елемент постійної фази, який враховує фрактальну (пористу) структуру електрода, R_5 – поляризаційний опір, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару.

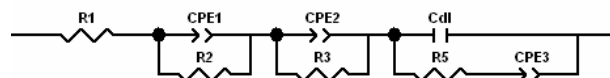


Рис. 6 Еквівалентна схема для діаграм Найквіста лазерно модифікованого АВМ.

Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за

допомогою інсталюваної комп'ютерної програми FRA-2. Отримані значення використовувались як

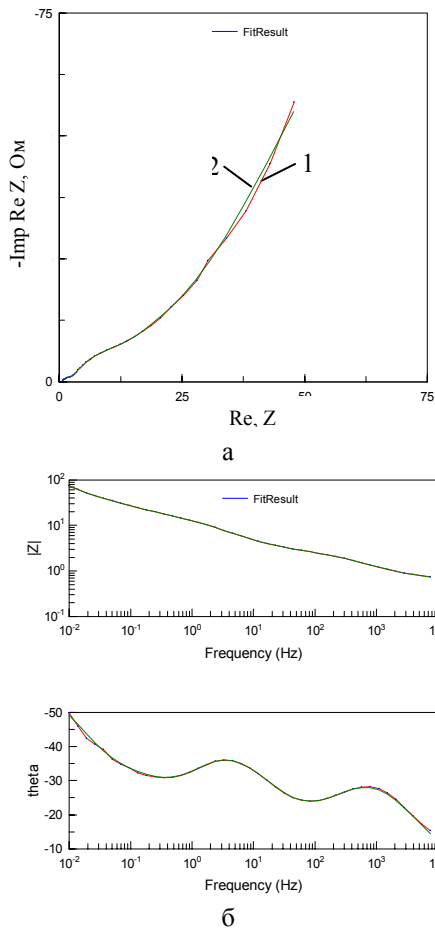


Рис. 7. Типові експериментальна (1) і теоретична (2) діаграми Найквіста (а) та Боде – криві (б) для лазерно модифікованого АВМ

вихідні для більш точного наближення до залежності $-Im Z = f(Re Z)$ за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів ZView – 2 (результати наближення подані на рис. 7). З аналізу отриманих даних випливає, що найбільшою ємністю володіє активований вуглецевий матеріал з 0,5 мас.% вмістом марганцю і опромінений імпульсами лазера з вказаними вище режимами.

Імпедансні вимірювання проводились при потенціалах від -1 до 0,25 В (в даному випадку – це різниця потенціалів між робочим електродом та електродом порівняння). Автоматичний розрахунок параметрів електрохімічної схеми дав можливість побудувати вольт-фарадні залежності для досліджуваного АВМ з різним процентним вмістом Mn (рис. 8 а,б). Похибка обчислення не перевищувала 7%, що дає можливість говорити про достовірність проведених розрахунків. При потенціалі більшому за 0,2 В діаграми Найквіста суттєво відрізняються від зображених на рис. 5 і моделювання їх даною еквівалентною схемою є некоректним. Із рис. 8 видно, що лазерне опромінення практично не змінює загальний вигляд вольт- фарадних залежностей. Зростання питомої ємності АВМ в додатній області, ймовірно, пов'язане

з створенням умов для прищеплення ОН-груп розчинника в додатній області потенціалів [10].

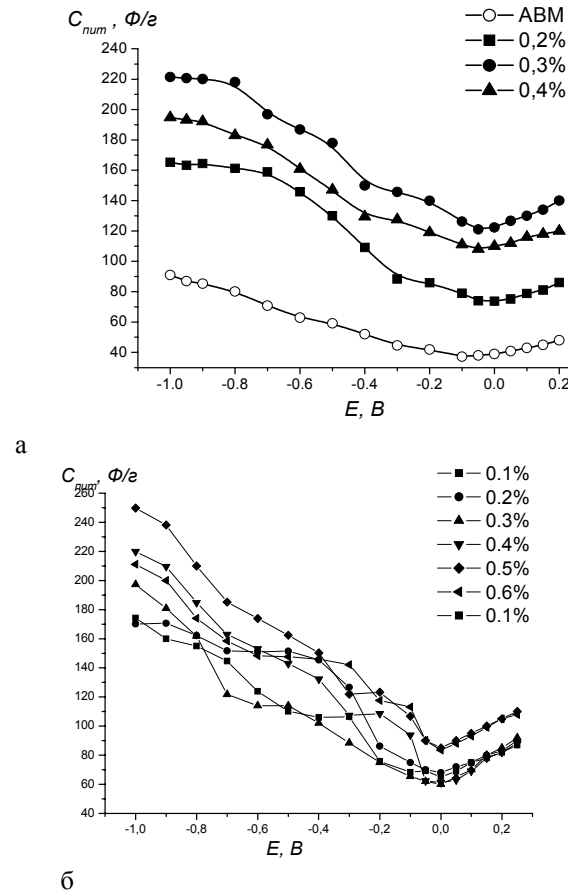


Рис. 8. Вольт – фарадні залежності АВМ з різним процентним вмістом Mn: а) для неопроміненого зразка; б) для опроміненого зразка.

Питому ємність досліджуваних електродів можна розрахувати також із циклічних вольтамперограм (рис 9). Розрахунки ємності проводились при потенціалі -0,3В відносно хлорсрібного електроду порівняння за формулою:

$$C_n = \frac{1}{2s} \frac{\Delta I}{m}, \quad (2)$$

де ΔI – різниця струмів анодної і катодної гілок вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – активна маса електроду. Враховуючи те, що на отриманих вольтамперограмах не спостерігається видимих піків, таких як при дослідженні гальванічних елементів (батареї живлення), можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість даного електроліту в зазначеній області потенціалів [13].

З одержаних результатів слідуює, що збільшення процентного вмісту Mn призводить до збільшення питомої ємності АВМ, проте така залежність має немонотонний характер, як це мало місце з Cг легованим АВМ [10]. Максимум ємності припадає на АВМ, легований до 0,3-0,4 мас. % Mn. При лазерному опроміненні зміщується максимум ємності

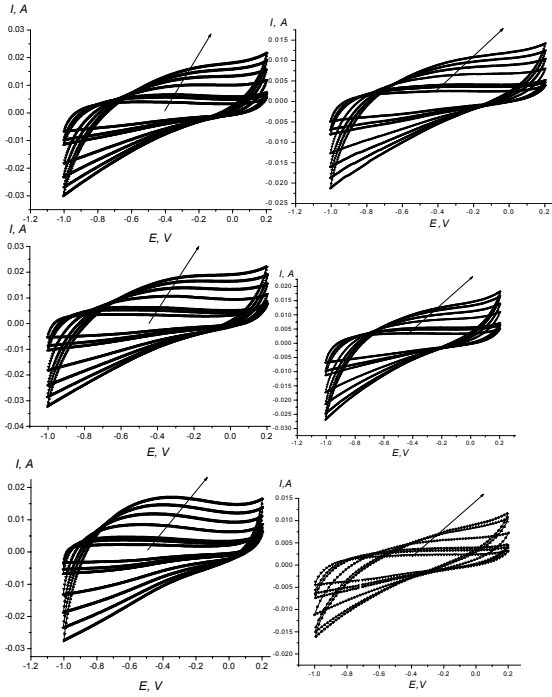


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми АВМ з різним процентним вмістом марганцю:

- а) 0,2 мас. %; г) 0,4 мас. % + лазер
- б) 0,3 мас. %; д) 0,5 мас. % + лазер
- в) 0,4 мас. %; ж) 0,6 мас. % + лазер

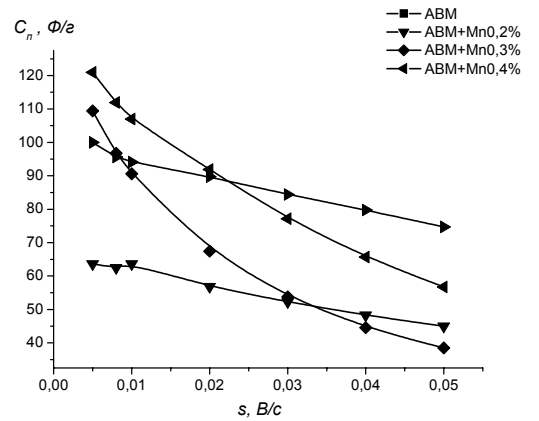
Швидкість сканування становила відповідно 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с. Стрілка вказує на напрям збільшення величини s .

відносно кількості впровадженого Mn і найкращі результати отримуються при опроміненні АВМ, легованого 0,5 мас. % Mn (рис. 10). Причина такої залежності ємності від кількості впровадженого Mn полягає в тому, що перевищення вмісту Mn більше ніж на 0,4 мас. % призводить до блокування пор іонами Mn, що в свою чергу знижує ємність при збільшенні впровадженого Mn. Лазерне опромінення сприяє дифузії іонів Mn в глибину матриці АВМ, що дає можливість впровадити більшу кількість Mn без блокування пор.

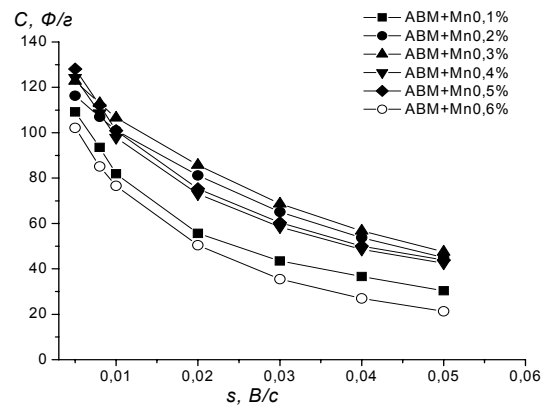
Характерною особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем залежно від швидкості сканування є чітко виражена несиметричність I-V залежностей відносно нульового струму ($I=0$), а також різниця в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малих значеннях швидкості сканування s ($5 \div 10$ мВ/с) (рис. 11, I). Особливо чітко це спостерігається для АВМ, легованого Mn при $s = 5$ мВ/с. В додатній області потенціалів для даних зразків спостерігається значний пік. Автори [10] пояснюють наявність даного піку проходженням інтеркаляційних процесів за участю ОН-груп та редокс-реакціями за участю інших функціональних груп. Лазерне опромінення призводить до значного зменшення даного піку і, відповідно, до зменшення

асиметричності відносно нульового струму. Очевидно, лазерне опромінення створює умови, що блокують проходження редокс-реакцій, залишаючи при цьому можливість проходження інтеркаляційних процесів. На підтвердження даного факту наводиться приклад діаграм Найквіста, які в області низьких частот представляють собою прямі лінії з кутом нахилу, близьким до 45° . Дана закономірність спостерігається як для неопромінених АВМ так і для опромінених АВМ (рис. 5). Проте, при збільшенні швидкості сканування спостерігається зменшення вказаного піку (рис. 11, II) та вирівнювання значень кількості електрики при анодному і катодному процесі. Можна припустити, що електрохімічні процеси в досліджуваній системі активізуються при менших значеннях розгортки потенціалу, тоді як при його збільшенні дані процеси не “встигають” себе проявити.

Крім того, на отриманих вольтамперограмах помітна незначна опуклість, яку, згідно з [14], можна приписати поверхневим функціональним групам, що дають вклад у загальну ємність АВМ за рахунок так званої псевдоємності. Даний факт підтверджує



а



б

Рис. 10. Залежність питомої ємності хімічно (а) та лазерно (б) модифікованого АВМ від швидкості сканування

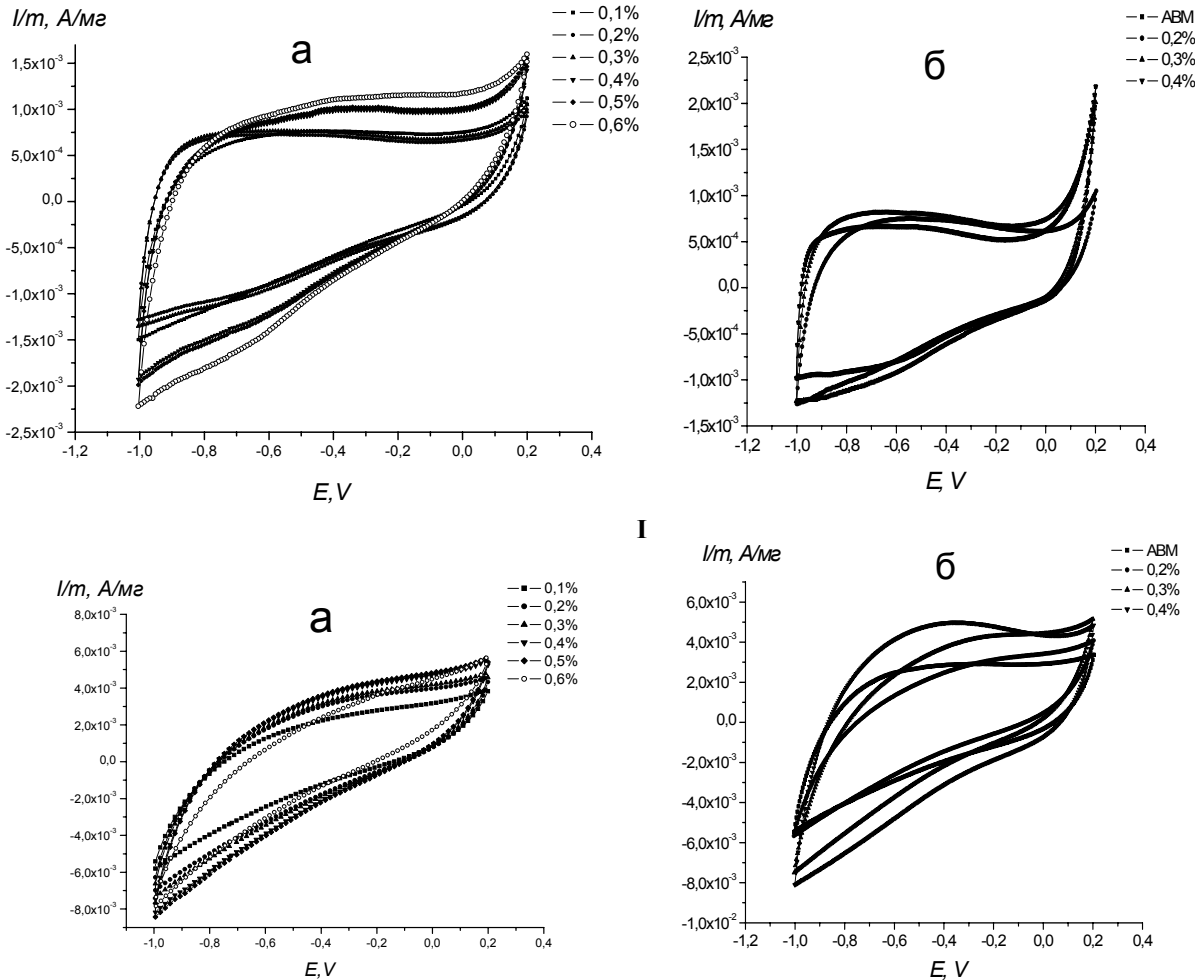


Рис. 11. Циклічні вольтамперограми АВМ з різним процентним вмістом марганцю (б) лазерно модифікованого (а) та різною швидкістю сканування:

I) 5 мВ/с;
II) 50 мВ/с.

результати імпедансної спектроскопії щодо існування псевдоємності.

Враховуючи те, що метод імпедансної спектроскопії дав можливість визначити ємність ПЕШ, а метод

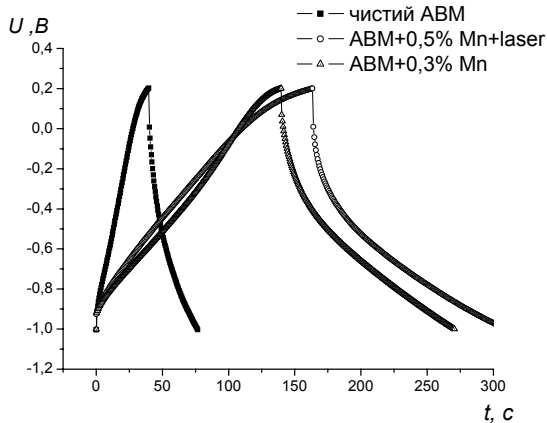


Рис. 12. Хроноамперограми чистого, хімічно модифікованого та лазерно опроміненого АВМ циклічної вольтамперометрії, крім цього, ще й враховує псевдоємність, нами була визначена питома

ємність досліджуваних зразків методом хроноамперометрії за формулою

$$C_n = \frac{It}{\Delta U m}, \quad (3)$$

де I – розрядний струм, t – час розряду, ΔU – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої, m – маса АВМ. Типові заряд – розрядні криві подані на рис. 12.

Як видно з табл. 1, де подано розрахункові значення питомої ємності вихідного та опроміненого АВМ, всі три використані методи дають практично однаковий результат. Із вищенаведеного стає зрозуміло відмінність у параметрах, отриманих із використанням імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Значення C_n , отримані з хроноамперограм, є більшими за рахунок того, що у формулі (3) при обчисленні враховувався спад напруги на внутрішньому опорі матеріалу, в результаті чого величина $\Delta E \neq 1,2$ В (як це мало місце при зніманні вольтамперограм), а була дещо меншою.

Таблиця 1

Питома ємність АВМ в залежності від ступеня легування і лазерної обробки

Матеріал	Метод дослідження		
	імпедансна спектроскопія	Вольтамперометрія	Хроноамперометрія
АВМ	56	64	69
АВМ + 0,2 % Mn	88	91	97
АВМ + 0,3 % Mn	105	110	118
АВМ + 0,4 % Mn	100	105	112
АВМ + 0,4 % Mn+лазер	90	92	96
АВМ + 0,5 % Mn+лазер	110	115	125
АВМ + 0,6 % Mn+лазер	95	102	105

Висновки

1. Встановлені оптимальні режими лазерного опромінення, при яких покращуються параметри ЕК, що сформовані на основі АВМ, легованого марганцем.

2. Згідно з даними імпедансних і потенціодинамічних досліджень встановлено, що введення в матрицю АВМ марганцю з наступним його опроміненням лазерними імпульсами призводить до зменшення вкладу псевдоємності в загальну ємність ЕК, сформованого на його основі.

3. Виявлено, що лазерне опромінення сприяє проникненню іонів марганцю в глибину матриці АВМ, що дозволяє збільшити ступінь легування більшою кількістю металу.

4. Запропонована еквівалентна схема конденсаторної системи на основі хімічно модифікованого АВМ, яка задовільно описує електрохімічні процеси, що відбуваються в системі електрод – електроліт.

5. Показано, що з практичної точки зору найкращим для побудови конденсаторів є АВМ, легований до 0,5 мас. % марганцем і опромінений імпульсами лазера.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член кор. НАНУ, професор;
Беркешук М.В. – молодший науковий співробітник;
Будзуляк І.І. – аспірант;
Магомета О.Д. – аспірант.

- [1] В.Е. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. N.Y. Kluwer Academic / Plenum publ., 698 p. (1999).
- [2] Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // Электрохимия, 31(9), сс. 1043-1068 (2002).
- [3] Лісовський Р.П. Автореф. дис... кандидата фізико-математичних наук: 01.04.18 / ЦІТ, Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника (2007).
- [4] Y. Takasu, W. Sugimoto, T. Ohnuma, Y. Murakami. Attempts to Prepare Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors // Proceedings of The 10 th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA). 10, pp. 105-116 (2000).
- [5] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and Ferraris P. John. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors // Journal of Power Sources, 47(1-2), pp. 89-107 (1994).
- [6] І.І. Григорчак.. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 1.с.с. 170-19(2000).
- [7] P. Staiti, F. Lufrano, N. Mondello, and L. Spadaro, Istituto CNR-ITAE, Messina, Italy. The Influence of Nitric Acid Treatment of Carbon on the Capacitance Performance of an All Solid State Supercapacitor //, Proceedings of The 13 th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA). 13, pp.24-36 (2003).
- [8] Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.П. Лісовський, І. Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою // Фізика і хімія твердого тіла 5(1), сс. 573-576 (2004)
- [9] Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.І. Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектваного хромом // Фізика і хімія твердого тіла. 5(4), сс. 833-835. (2004)
- [10] І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хімічно модифікованого вуглецю // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 4, (3), сс. 569-583 (2006).
- [11] Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Способы получения электродного материала для электрохимических конденсаторов // IV International Conference NEET 2005, Zakopane, Poland, June, pp.21-24 (2005).

- [12] Conway B.E. Electrochemical capacitors Their Nature, Function, and Applications // Electrochemistry Encyclopedia (<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>).
- [13] S. Nohara, H. Wada, N. Fukuwara, H. Inoue, M. Morita, C. Iwakura. Electrochemical characterization of new double electric layer capacitor with polymer hydrogel electrolyte // Electrochem. Acta. 48– pp. 749-753. (2003).
- [14] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Béguin. Nanotubular materials for supercapacitors // J. Power Sources. 97-98, pp. 822-825.(2001)

B.K. Ostafiychuk, M.V. Berceshuk, I.I. Budzulyak, O.D. Magometa

Laser Irradiation Influence on the Electrochemical Properties of Mn-Doped Activated Carbon Material

*Precarpathion national University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of laser irradiation on electrochemical parameters of activated carbon materials (ACM) doped by manganese is investigated. It is shown, that laser irradiation of ACM by impulses of YAG-laser with frequency of $f = 56-60$ Hz and impulse energy range of $0,01-0,02$ J/cm² results in improvement of characteristics of proper electrochemical capacitors. Thus, the using of ACM doped by 0,5 weight % Mn content is optimal.

Key words: electrochemical capacitors, activated carbon material, laser irradiation.