

УДК 541.136

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

М.В. Беркешук, И.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко, Д.И. Попович*

*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск, Украина
* ИППММ НАН Украины, Львов*

Поступила в редакцию 03.11.05 г.

Исследовано перераспределение примесей в нанопористом углероде, обусловленное лазерным облучением, определено влияние данного облучения на параметры суперконденсаторов, сформированных на основе облученного нанопористого углерода. Показано, что лазерная обработка активированного углерода, легированного Er, Mn и Cr, существенно влияет на пространственное перераспределение внедренных атомов металлов, их энергетические и зарядовые состояния, на удельную проводимость активированного углерода, а соответственно и на параметры суперконденсаторов, сформированных на его основе.

The admixtures redistribution in a nanoporous carbon due to laser irradiation is explored and influence of the irradiation on the parameters of the supercapacitors formed on the basis of irradiated nanoporous carbon is determined. Laser treatment of the activated carbon doped by Er, Mn, and Cu is shown to substantially affect the spatial redistribution of the inserted atoms, their energy and charge state, and also on conductivity of the activated carbon and therefore on the parameters of the supercapacitors formed on its basis.

Исследованию возможностей использования технологических лазеров как инструмента для модификации свойств материалов было посвящено значительное количество работ, однако в большинстве случаев они касаются монолитных материалов с упорядоченной структурой [1–3]. В то же время влияние лазерного облучения на свойства нанопористого углерода с большой удельной поверхностью практически не исследовано. Между тем в отличие от обычных материалов наносистемы находятся в сильно неравновесном состоянии и внешнее влияние в виде кратковременного импульса энергии может перевести их в другое зарядное и энергетическое состояние, причем, регулируя параметры лазерного импульса, такой переход можно осуществлять целенаправленно. Кроме этого взаимодействие лазерного облучения с нанопористыми структурами может приводить к гораздо большему многообразию явлений, чем в случае монолитных материалов.

Нами исследовалось влияние мощного лазерного излучения на углеродные материалы с большой удельной поверхностью, которые были легированы металлами Mn, Cr, Er. Выбор этих металлов был обусловлен их высокой электронной плотностью [4]. Известно, что активированный углерод с размерами микропор в пределах 1.2–1.8 нм является перспективным электродным материалом для конденсаторов, работающих по принципу заряда–разряда двойного электрического слоя, а допирование металлами повышает емкость и удельную проводимость электродов такого конденсатора [5]. В частности, легирование Cr и Mn нанопористого углерода существенно (на 10–20%) повышает емкость суперконденсаторов, сформированных на его основе, уменьшая при этом его удельное сопротивление на 15–22%.

В случае легирования Er удельная емкость возрастает на 35–50% при указанном выше уменьшении внутреннего сопротивления. Облучение активированного углерода проводилось импульсами лазера, работающего в режиме модулируемой добротности ($\tau_n = 15$ нс, энергия в импульсе $E = 0.015$ Дж, частота следования импульсов $f = 28$ или 56 Гц) длительность облучения изменялась в пределах 100–300 с. Перемешивание порошка активированного углерода в процессе облучения осуществлялось в прозрачной для лазерного излучения капсуле с помощью звукового генератора с частотой 30 Гц. Кроме этого исследуемые образцы подвергались импульсному воздействию от лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\tau_n = 2$ мс, $E_p = 40$ – 60 Дж/см²).

Исследование влияния лазерного облучения на элементный состав и пространственное перераспределение инжестированных металлов осуществлялось методом масс-спектро스코пии вторичных ионов (ВИМС), а свойства нанопористого углерода как материала электродов конденсаторов до и после облучения изучались на импедансном спектрометре Autolab12+FRA2.

Исследование методом ВИМС производилось на масс-спектрометре MC-7201, который позволяет с помощью ионного источника типа Пеннинга обеспечить первичный ионный ток ионов Ag^+ с энергией 3–5 кеВ и плотностью тока до ~ 5 мкА/мм². Диаметр пятна травления составляет 1–3 мм. Угол бомбардировки первичными ионами относительно нормали к поверхности образцов составлял 45°. Давление остаточных газов в камере объекта – $(7$ – $8) \cdot 10^{-6}$ Па, парциальное давление аргона при работающем источнике ионов – $(4$ – $12) \cdot 10^{-5}$ Па.

В работе был проведен анализ элементного состава исследуемых образцов до и после лазерной обработки и определено распределение элементов по глубине образца. На рис. 1 представлен масс-спектр от нелегированных образцов до и после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности.

Анализ элементного состава масс-спектров, представленных на рис. 1, усложняется тем, что при распылении поверхности Ag^+ массоперенос даже основного элемента C осуществляется посредством совокупности одноатомных и кластерных ионов данного элемента, а также его соединений с адсорбиро-

ванными и примесными частицами, в частности молекулами H_2 , O_2 , H_2O , CO , CH_2 и их фрагментами HO , CH .

Распределение отдельных элементов по глубине образца определялось для трех типов образцов, в которые были внедрены хром, эрбий и марганец. На рис. 2 изображен типичный профиль распределения элементов в образцах нанопористого углерода, легированного марганцем до уровня 0.5 вес. %.

Как видно из рис. 2, а, распределение марганца по глубине образца является достаточно неравномерным. Увеличение количества внедренного марганца выше 0.5% приводит к тому, что интенсифи-

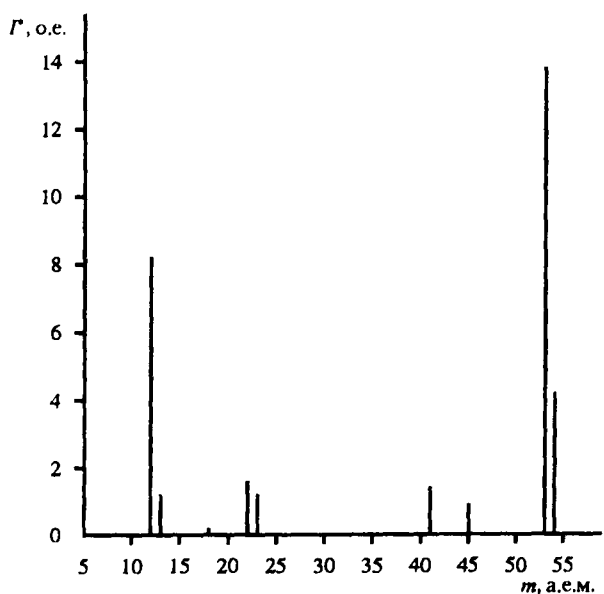
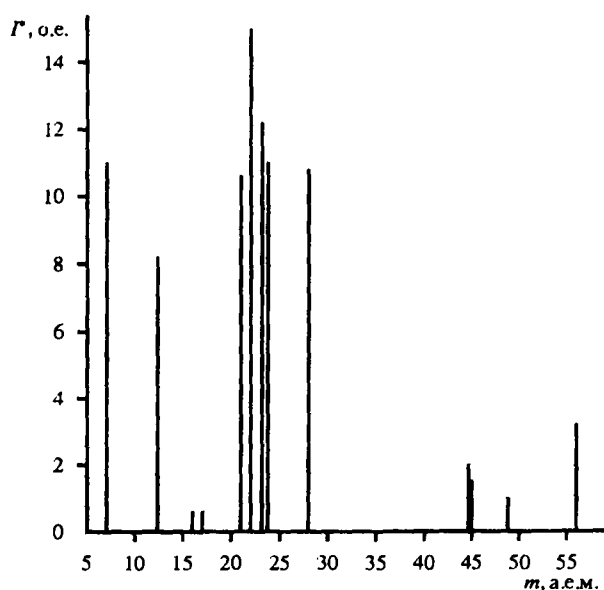


Рис. 1. Масс-спектры нелегированных образцов нанопористого углерода до (а) и после лазерной обработки (б)

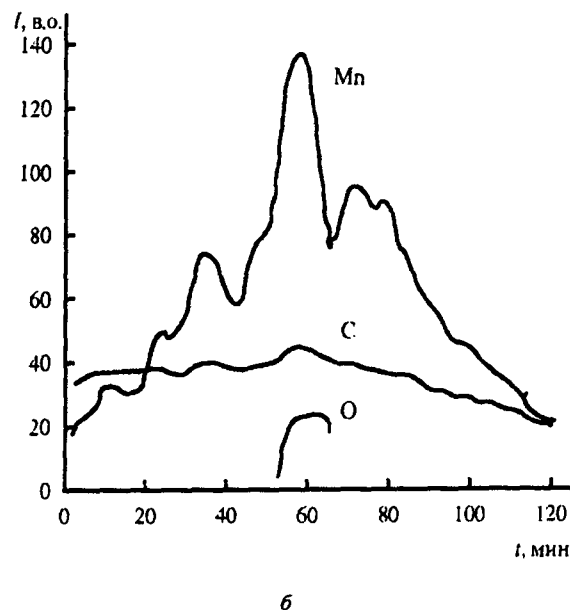
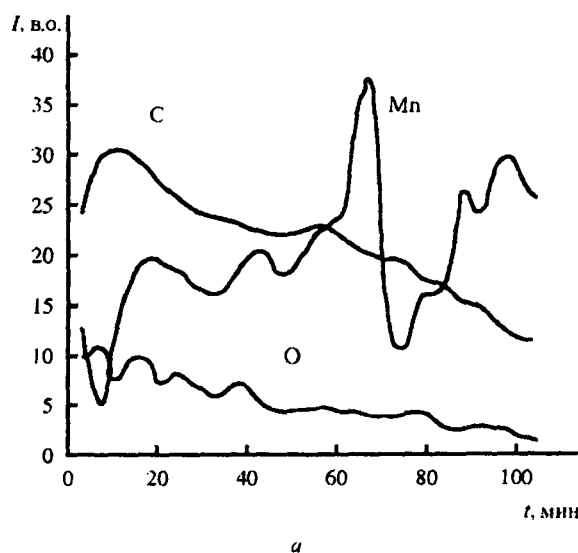


Рис. 2. Профиль распределения по глубине элементов C , O , Mn в образце легированного Mn в зависимости от времени травления ионами для необлученных образцов (а) и облученных (б) образцов ($t = cx$)

ность сигнала от марганца становится больше интенсивности сигналов от углерода и кислорода. Поэтому остальные профили нами не представлены, хотя на них, аналогично профилю на рис. 2, а, наблюдается неравномерность в распределении марганца.

Лазерное облучение ($E = 0.015$ Дж, $\tau_n = 15$ нс, частота следования импульсов $f = 56$ Гц, время облучения 200 с) приводит к существенному перераспределению анализируемых элементов по глубине образца (рис. 2, б). В частности, глубина h_m , соответствующая главному максимуму профиля распределения марганца, становится меньше чем в необлученном образце, в то же время атомы марганца как с приповерхностной области $x < h_m$, так и с глубины, большей чем h_m , концентрируются в окрестности h_m . Кроме этого лазерное облучение приводит к незначительному проявлению кислорода по сравнению с необлученным образцом, и то только в районе максимума интенсивности пика марганца, что может быть обусловлено образованием оксида Mn_xO_y .

На рис.2 время травления пропорционально глубине травления, и вид полученной зависимости качественно отображает концентрационное распределение элементов по толщине в приповерхностной области.

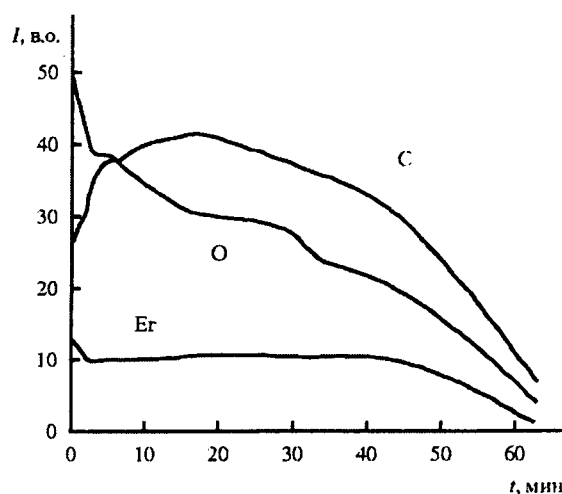
Толщина анализируемого слоя регламентировалась скоростью ионного травления, которая в большинстве случаев не превышает $0.05 - 0.1$ нм/с для ионов аргона с энергией 3–5 кеВ. Такая толщина является характерной для большинства методов, в которых используют распыление поверхности мишени с помощью ионной бомбардировки [6].

Если принимать во внимание скорость ионного травления, то доступными для анализа являются приповерхностные слои толщиной не более 50–100 нм при времени анализа порядка 100 минут.

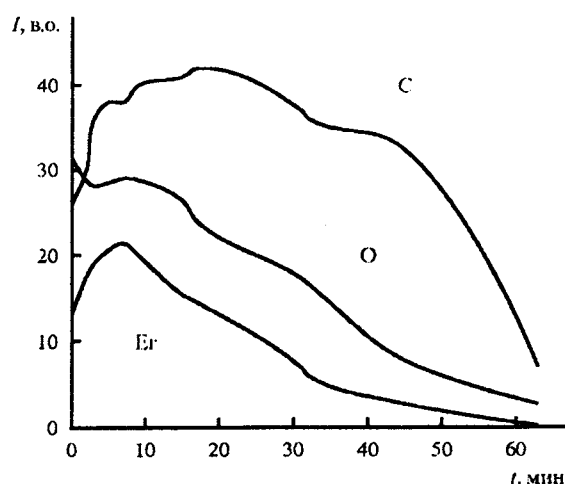
Распределение по глубине элементов С, О и Ер с концентрацией эрбия 0.6% представлено на рис. 3. Видно, что Ер распределяется по сравнению с марганцем достаточно равномерно. Однако в данном случае распределение кислорода по глубине не претерпевает каких-либо значительных изменений.

Что же касается образцов нанопористого углерода, легированного Сг, то, как показали независимые исследования, в таких образцах в несколько раз возрастает диэлектрическая проницаемость, которая приводит к поднятию фона полезного сигнала масс-спектра в результате электризации поверхности образца. Поэтому получение качественных масс-спектров лазерно облученных образцов, содержание Сг в которых превышало 0.1 вес.%, было сопряжено с определенными трудностями.

Исследовалась возможность использования указанных выше нанопористых материалов, модифицированных легированием металлами и лазерным облучением, в качестве электродного материала для



а



б

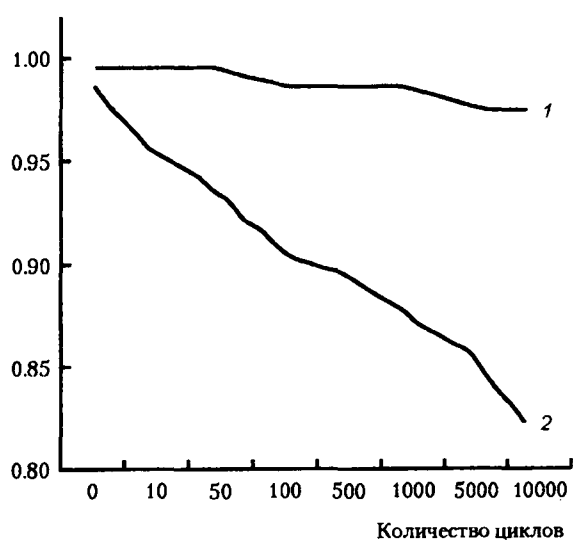
Рис. 3. Экспериментальный профиль распределения элементов С, О, Ер по глубине образца легированного Ер до (а) и после (б) облучения

конденсаторов, работающих по принципу заряда-разряда двойного электрического слоя (суперконденсаторов).

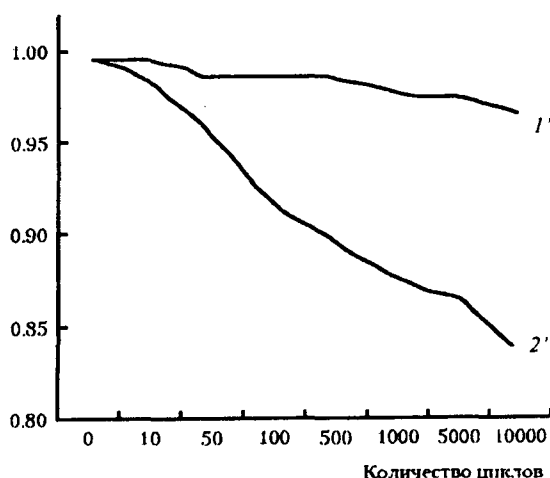
Измерения параметров суперконденсаторов проводились в макетах типоразмера «2325» с дополнительной их герметизацией путем пропитки электроизоляционной прокладки раствором гудрона в толуоле. Электроды суперконденсаторов формировались в форме ламелей из смеси исследуемого наноуглеродного материала, токопроводящей добавки (ацетиленовая сажа или графит KS-15 фирмы «Lonza») и связующего материала (фторопласт Ф-42Л) в соотношении 75 : 20 : 5 по весу. Электролитом служил 30%-ный водный раствор КОН + 0.3% LiOH.

Известно [7, 8], что термическая дополнительная активация и легирование металлами активированных углей улучшают некоторые параметры суперконденсаторов (удельная емкость, внутреннее

сопротивление), однако кулоновская эффективность таких суперконденсаторов уменьшается с ростом количества циклов (рис. 4, кривые 2, 2'). Поэтому для устранения причин, инициирующих фарадеевские процессы, данные материалы облучались импульсами лазеров, которые работали в режимах свободной генерации ($\tau_i = 2$ мс) и модулированной добротности ($\tau_i = 15$ нс). Облучение нанопористого углерода, допированного Ег и Сг, импульсами лазера, который работал в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau = 2$ мс, $E = 40-50$ Дж/см²), практически не изменяет удельной емкости и внутреннего сопротивления соответствующих суперконденсаторов, но существенно влияет на их кулоновскую эффективность (рис. 4, кривые 1, 1').



а



б

Рис. 4. Зависимость кулоновской эффективности от количества циклов: 1 – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.3 вес.% Ег и облученного лазером; 1' – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.5 вес.% Сг; 2 – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.3 вес.% Ег; 2' – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.5 вес.% Сг

Как видно из рис. 4, для облученных образцов кулоновская эффективность остается практически неизменной на протяжении 10^5 циклов, в то время как для необлученных она неуклонно уменьшается. Наиболее вероятно, что в результате лазерной обработки внедренные атомы Ег и Сг диффундируют в глубь материала и, таким образом, при многократной перезарядке указанные атомы не переходят в электролит. Аналогичные результаты были получены при использовании лазера, который работал в режиме модулированной добротности ($\tau = 15$ нс, $E = 0.02$ Дж, $\lambda = 1.06$ мкм, время облучения 3 мин). Но в этом случае из-за значительного времени облучения было возможно окисление структуры нанопористый углерод–инжектированный металл, что приводило к ухудшению других параметров суперконденсаторов. Полученные результаты свидетельствуют о стабилизирующей роли лазерного облучения, которое приводит к существенному уменьшению фарадеевских процессов в системе нанопористый углерод–электролит.

Аналогично исследовались зависимости свойств суперконденсаторов, сформированных на основе активированного углерода, от количества внедренного хрома до и после лазерной обработки. При малом количестве хрома облучение лазером приводит к незначительному увеличению удельной емкости. С повышением количества хрома, внедренного в матрицу (более 0.1 вес.%), как видно из рис. 5, имеет место немонокотная зависимость удельной емкости от содержания хрома, в то время как для необлученных образцов такая зависимость имеет только один максимум. Что же касается внутреннего сопротивления, то оно резко увеличивается с увеличением внедренного хрома, и в случае, когда образец легирован до 0.6% хрома, оно увеличивается в 17–18 раз по сравнению с необлученным образцом. Об этом, как отмечалось выше, свидетельствуют и масс-спектро-

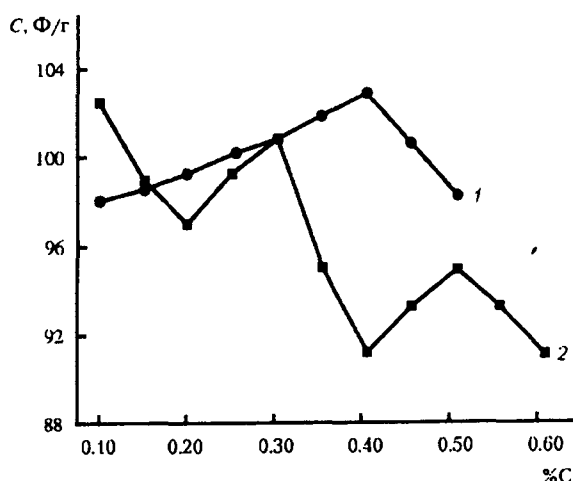
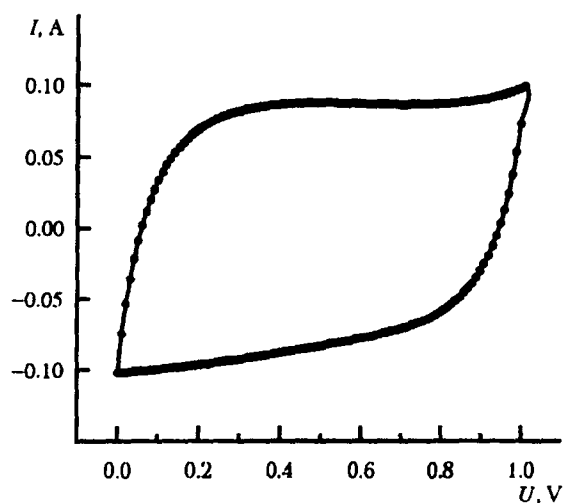
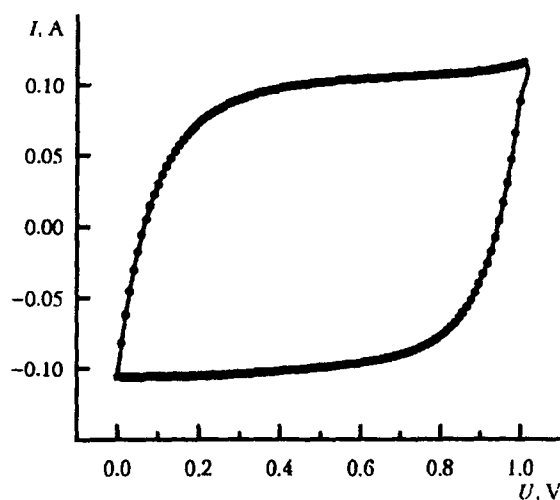


Рис. 5. Зависимость удельной емкости суперконденсаторов от количества внедренного Сг: 1 – активированный углерод; 2 – активированный углерод, облученный импульсами Nd-лазера ($\tau_n = 15$ нс, $E = 0.03$ Дж/см², $t = 3$ мин)



а



б

Рис. 6. Потенциодинамические кривые, полученные для суперконденсаторов, сформированных на необлученном активированном углероде (а) и лазерно облученном активированном углероде (б)

скопические исследования. Вероятно, атомы хрома в структуре могут находиться в нескольких энергетических и зарядовых состояниях. Это приводит к тому, что при постоянной дозе лазерного облучения происходят наблюдаемые изменения удельной емкости и внутреннего сопротивления.

Стабилизирующую роль лазера подтверждают потенциодинамические кривые, снятые на конденсаторах, сформированных на основе активированного углерода, облученного лазером. Как видно из рис. 6, потенциодинамическая кривая для лазерно облученного активированного углерода близка к кривой для идеального суперконденсатора, в то время как для необлученного образца наблюдается рост тока при стремлении U к 1 В, что свидетельствует о наличии фарадеевских процессов при его заряде-разряде.

Таким образом, лазерная обработка активированного углерода, легированного металлами, при указанных выше режимах работы лазеров существенно влияет на пространственное перераспределение внедренных атомов металлов, их химическую активность, удельную проводимость активированного углерода, а соответственно и на параметры суперконденсаторов, сформированных на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С. // ФТП. 1985. Т.19, вып.4. С.569.
2. Мирзоев Ф.К., Панченко В.Я., Шелетин Л.А. // УФН. 1986. Т.166, №1. С.3.
3. Будзуляк И.М., Григорчак И.И., Остафийчук Б.К., Яблонь Л.С. // ЖТФ. 2002. Вып.6. С.41.
4. Немошкленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1972.
5. Лисовський Р.П., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. і др. // ФХТТ. 2004. Т.5, №4. С.833.
6. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979.
7. Будзуляк И.М., Ковалюк З.Д., Орлецкий В.Б. // Вестн. Черновиц. ун-та. Сер. Физика. Электроника. 2001. Вып.102. С.76.
8. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. і др. // ФХТТ. 2004. Т.5, №4. С.836.