

І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко

## Електрохімічні властивості активованого вуглецю легованого Cr, Mn і Er

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

З'ясовано вплив хімічної модифікації активованого вуглецю (АВ) на його питому ємність з використанням методу вторинної іонної мас-спектроскопії (ВІМС). Показано, що легування АВ хромом, марганцем та ербієм призводить до покращення його питомих характеристик.

**Ключові слова:** активований вуглець, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар, легування, питома ємність.

*Стаття постуила до редакції 22.03.2008; прийнята до друку 15.03.2009.*

### Вступ

Використання різноманітних способів післяактиваційної модифікації активованого вуглецю (АВ) пов'язано з необхідністю покращити його параметри як електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів (ЕК), так як в процесі активації не завжди вдається досягти необхідних значень даних параметрів, зокрема, питомого опору та питомої ємності подвійного електричного шару (ПЕШ), утвореного даним матеріалом і електролітом [1]. До таких способів належать термічна, хімічна, лазерна обробка, введення електропровідних добавок та ін.

Принципове вирішення вказаної проблеми, виходячи з загальних принципів фізики і топології розвинутої поверхні, можливе як за рахунок збільшення густини електронних станів в матриці АВ, так і за рахунок залучення якомога більшої частини розвинутої поверхні до утворення ПЕШ, бо, як відомо [2], до 50% робочих пор є гідрофобними із-за графітизації їхньої поверхні і, відповідно, вони не вносять вклад в ємність ЕК. Однією з можливостей реалізації вказаних ідей є модифікація АВ шляхом його легування металами з високою густиною електронних станів [3], що дало б змогу істотно збільшити ємність ПЕШ, а, відповідно, і конденсаторів, сформованих на основі модифікованого вказаним чином АВ.

### І. Експеримент

Для дослідження розподілу легуючих домішок Cr, Mn і Er та їх вплив на властивості АВ використовувався активований вуглець, отриманий гідротермальним способом з фруктових кісточок (вишні, сливи, абрикоси). Легування АВ хромом здійснювалося хімічним способом шляхом його відновлення з водного розчину солі  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для цього наважку солі, розчинену в дистильованій воді, змішували з активованим вуглецевим матеріалом до однорідної маси, додавали соляну кислоту для створення кислого середовища, в якому проводили відновлення і додавали цинковий порошок. Отриманий осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВ, і осушували при різних температурах до постійної маси. Легування Mn проводили із  $\text{KMnO}_4$ , де Mn має найвищу ступінь окислення  $7+$  в порівнянні з  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ .

В 5% розчин  $\text{KMnO}_4$  об'ємом  $100 \text{ cm}^3$  додавали  $6,5 \text{ cm}^3$  етилового спирту. Після закінчення реакції додали ще  $5 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  і нагрівали до температури  $353 \text{ K}$ . Отриманий осад промили декалетацією води до відсутності іонів  $\text{NO}_3^-$  і сушили при температурі  $293 \text{ K}$ . Після цього осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВ і сушили до постійної маси при різних температурах.

Аналогічним чином, використовуючи азотнокислий ербій, здійснювалося легування АВ ербієм. В табл. 1 представлені дані про ступінь легування і температуру сушіння зразків.

**Таблиця 1**

Зведені дані про ступінь та умови легування зразків АВ

№ зразка	Домішка, якою легується АВ	Температура сушіння, К
1.1	Cr (0,1%)	323
1.2	Cr (0,1%)	373
1.3	Cr (0,1%)	423
1.4	Cr (0,1%)	573
1.5	Cr (0,5%)	373
1.6	Cr (0,5%)	423
2.1	Mn (0,1%)	323
2.2	Mn (0,1%)	573
3.1	Eg (0,1%)	323
3.2	Eg (0,1%)	573

Дослідження розподілу легуючих домішок в АВ проводилося методом вторинної іонної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі MS-7201, який характеризується наступними технічними характеристиками: іонне джерело типу Пеннінга, що забезпечує первинний іонний струм іонів  $Ag^+$  з енергією 3-5 кеВ і густиною  $\sim 5$  мкА/мм<sup>2</sup>. Діаметр плями травлення складає 1-3 мм. Кут бомбардування первинними іонами відносно нормалі до поверхні зразків становить 45°. Тиск залишкових газів у вимірній камері  $(7\div 8)\cdot 10^{-6}$  Па, парціальний тиск робочого газу при працюючому джерелі іонів  $(4\div 12)\cdot 10^{-5}$  Па. Аналізатор вибраний на базі монополюсного мас-фільтру. ВІМС профілювання зводилося до реєстрації мас-спектрального сигналу від вибраних вторинних іонів як функції часу розпилення.

## II. Результати та обговорення

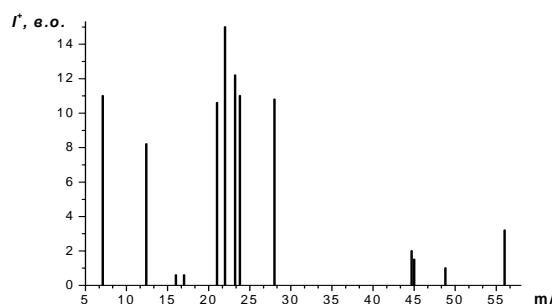
Мас-спектр від нелегованого вуглецевого матеріалу, побудований за максимумами інтенсивності піків відповідних елементів і їх комплексів, представлений на рис. 1. В табл. 2 приведені дані мас-спектрометричного аналізу золи, отриманої спалюванням АВ. Як видно з рис. 1, для малих значень  $A$  проявляється пік, який можна ідентифікувати як іон  $Li^+$  чи як іон  $O^{++}$ . Пік при  $A=12$  а.о.м. належить вуглецю.

В різних сортах АВ спостерігаються також комплекси типу  $CH$ ,  $CH_2$ , що свідчить про різний валентний стан вуглецю на розвинутій поверхні в залежності від стану пористої структури приповерхневого шару [4].

Слід також відмітити, що в спектрах присутні піки, які можна ідентифікувати як такі, що належать O, Na, Mg, Al, Si і Fe. При цьому, поверхневий шар, збагачений киснем, в порівнянні з іншими елементами і в процесі травлення приповерхневих шарів концентрація кисню в якому залишається практично незмінною. Концентрація інших, означених вище компонент, зазнає незначного росту із виходом на насичення.

Ідентифікація піків мас-спектру в області значень

$A=40$  а.о.м. не проводилась із-за того, що іони аргону, які проявляються саме в цій області, використовуються для іонного травлення поверхні зразків.



**Рис. 1.** Мас-спектр АВМ побудований по максимальній інтенсивності експериментальних піків

Відомо, що в складі органічних речовин практично завжди присутня сірка, проте в наших експериментах її не виявлено. Найбільш ймовірно, вона виводиться в процесі отримання АВ. Із табл. 2 слідує, що співвідношення Ca/P у АВ із вишневих кісточок відповідає такому співвідношенню у природному апатиті  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ . Помітною, як видно з табл. 2, в даному АВ є домішка оксиду кремнію.

Для зразків легуваних Cr (0,1%) мас-спектри великою мірою ідентичні (мається на увазі положення мас-спектральних ліній та їхня інтенсивність). Відмінність спостерігається у стані приповерхневих областей. Із ростом температури інтенсивність мас-ліній зростає майже на порядок, що може бути викликано сторонніми домішками, які присутні на поверхні зразка в достатній кількості та окисленням приповерхневого шару. Крім того, на поверхні присутній хром, наявність якого може впливати на інтенсивність розпилення інших компонент.

Пошаровий аналіз дає практично однорідний розподіл хрому (за виключенням початкових моментів зйомки). Оскільки зразки є порошками, то реєструється інтегральна величина вмісту хрому по товщині.

**Таблиця 2**

Вміст домішок у золі АВ

	Елементи					
	Si	Al	P	Ca	K	Fe
% маси, в золі	16,5	0,6	11,0	24,7	4,5	2,6

Розподіл Cr в АВ у випадку, коли рівень легування становив 0,5 % в залежності від температури сушки, характеризується наступними особливостями:

а) інтенсивність мас-спектральних ліній хрому для зразка № 1.2, (табл. 1) монотонно спадає при травленні поверхні  $Ag^+$  на протязі досить значного часу зйомки. Це можна пояснити тим, що із ростом

температури його входження є більш рівномірним, тобто концентраційний градієнт зменшується при входженні хрому по товщині АВ. Як показують дослідження, на прикладі інших зразків, ріст температури сушіння не завжди призводить до рівномірного розподілу впроваджені домішки в активованому вуглеці, тому пошук оптимальної температури вимагає дослідження та інших характеристик АВ.

Нормування обох спектрів по фонових мас-лініях, інтенсивність яких в першому наближенні може служити опорним сигналом, показує, що інтенсивність хрому у випадку сушіння при  $T = 423 \text{ K}$  в 2-2,5 рази є вищою в порівнянні із зразком, температура сушіння якого складала  $T = 373 \text{ K}$ .

При порівнянні зразків із однаковою температурою сушіння, але різною концентрацією впровадженого хрому, можна стверджувати, що при загальній якісно однаковій картині, одну принципову відмінність: при 0,5% ваг. хрому, на відміну від 0,1 % ваг. хрому, інтенсивність мас-ліній, які можна ідентифікувати як CrC є значно вищою при майже однаковому рівні сигналу від Cr. Найімовірніше, це обумовлено більш тісним хімічним зв'язком між даними іонами в самій матриці. Можна також вказати ряд факторів, які можуть спричинити до аналогічного ефекту: рівень окислення поверхні, наявність сторонніх неконтрольованих домішок чи накладання мас-ліній різних елементів.

Оскільки ємнісні характеристики електродного матеріалу із впровадженням хромом були найкращі при температурі сушіння 573 K, то при впровадженні Mn і Eг, сушіння також проводили при  $T = 323 \text{ K}$  і 573 K. Температура сушіння  $T = 323 \text{ K}$  відіграла роль контрольної.

Загальне порівняння зразків з Mn № 2.1 і № 2.2 дозволяє сказати, що після температурної активації значно покращилися властивості приповерхневих шарів вуглецю як по рівню окислення, так і по концентрації сторонніх домішок особливо.

Точно про входження Mn важко сказати по тій причині, що його мас-лінія перекривається із лінією Fe, який присутній на рівні фону. Fe із різною інтенсивністю присутній в обох випадках.

Якщо розглядати інші компоненти, які присутні в зразках, то якісно вони ідентичні.

В зразках із впровадженням Eг, останній навіть на максимальній чутливості приладу не проявляється. Принципова відмінність між двома зразками така:

зразок № 3.2 містить всі компоненти зразка № 3.1, включаючи додаткові піки, які можна ідентифікувати як Li або двократно іонізований кисень ( $A=7 \text{ a.o.m.}$ ), який швидко спадає в ході травлення. Пік  $A=24 \text{ a.o.m.}$  (найімовірніше відповідає Mg) теж має тенденцію до зменшення інтенсивності.

Для основних компонент, якими є C, O, для зразка № 3.2, характерною є поява мономолекулярного іону OH. Якщо судити по загальному рівню інтенсивності мас-ліній всіх компонент, поверхня є майже неокисленою.

## Висновки

В чистому АВ поверхневий шар є достатньо оксидним, містить вуглець в різних валентних станах і забруднений домішками (Na, Mg, Al, Si, P, Fe і ін.). Співвідношення Ca/P у вугіллі відповідає природному апатиту. Елемент S жодними методами не виявлено.

Для зразків із Cr існує оптимальна температура сушіння, при якій розподіл домішки є найбільш рівномірним, що також приводить до стабілізації всіх інших характеристик матеріалу. Ріст температури приводить також до збільшення концентрації допованого елементу в середині вуглецевої матриці.

При 0,5 % ваг. хрому, в порівнянні із 0,1 %, спостерігається більш тісний зв'язок між C і Cr в самій матриці.

Після температурної активації Mn і Eг, в порівнянні із Cr, значно покращилися властивості при поверхневих шарів по рівню окислення так і по концентрації сторонніх домішок. Для зразка, що містить ербій при  $t = 300^\circ\text{C}$  характерною є поява молекулярних іонів.

*Робота виконана за фінансової підтримки фонду CRDF (USAID) в рамках проекту UKX2-9200-IF-08.*

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Лісовський Р.П.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;  
**Мерена Р.І.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;  
**Рачій Б.І.** – старший лаборант;  
**Соловко Я.Т.** – кандидат фізико-математичних наук, директор СНДЦ “Мікроелектроніка”

- [1] I.M. Budzulyak, Z.D. Kovalyuk, F.V. Motsnyi, V.B. Orletskyi. Study of supercapacitors with a double electrical layer, based on activated carbon materials // *Semiconductor Physics: Quantum Electronics & Optoelectronics*, 5(1), pp. 76-77 (2002).
- [2] А.Ю. Рыгачов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойного конденсатора // *Электрохимия*, 37 (11), сс. 1348-1356 (2001).
- [3] В.В. Немошкаленко. *Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов*. Изд – во “Наукова думка”, К. 318 с. (1972).

- [4] И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк, Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко  
Модификация свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // *Электрохимическая энергетика*, **6** (2), сс. 97-101 (2005).

I.M. Budzulyak, R.P. Lisovskyu, R.I. Merena, B.I. Rachiy, Y.T. Solovko

## **Electrochemical Properties of Activated Carbon Alloyed by Cr, Mn and Er**

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

Influence of chemical modification of activated carbon (AV) is found out on his specific capacitance with the use of method of the second ionic mass-spectroscopy (SIMS). It is rotined that brings alloying over of AV a chrome, manganese and erbium to the improvement of him specific descriptions.

**Key words:** activated carbon, electrochemical capacitor, double electric layer, alloying, specific-capacitance.