

УДК 541.136/.136.88(045), 537.9(045)

Электроёмкость и структурно-фазовый состав нанокompозитов, полученных механоактивацией и короткоимпульсной лазерной обработкой порошковых материалов системы Al – C

Т. А. Писарева, Е. В. Харанжевский, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Удмуртская Республика, ул. Университетская, 1, корп. 1
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com; eh@udsu.ru; smr41@mail.ru

Поступила в редакцию 30 июля 2024 г., окончательный вариант — 7 ноября 2024 г., принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Методами механоактивации и короткоимпульсной лазерной обработки исследована возможность получения нанокompозитов системы Al – C, входящих в конструкцию суперконденсаторов. Electroды на основе композита состава Al – C имеют однородную пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм и удельной поверхностью 31 м²/г. Исследования структурно-фазового состава полученных материалов показали, что механоактивация и короткоимпульсная лазерная обработка приводят к формированию оксида алюминия и карбида алюминия, а основная часть углерода на поверхности находится в разупорядоченном состоянии. Максимальная ёмкость electroдов суперконденсаторов из полученного материала соответствует составу Al – 47 % C – 12 % Si и составила 23 Ф/г.

Ключевые слова: суперконденсатор, нанокompозит, механоактивация, короткоимпульсная лазерная обработка.

DOI: 10.30791/0015-3214-2025-1-5-17

Введение

Суперконденсаторы (СК) широко применяются в качестве независимых источников питания различных электронных устройств, в том числе в качестве комбинированных источников питания в связке с литий-ионными аккумуляторами [1], а также в гибридных силовых установках, где активно используются в связке дизельный двигатель – электродвигатель. Кроме того, они могут использоваться и в устройствах питания радиоуправляемой и космической техники.

Большое количество научных исследований посвящено научным и технологическим аспектам создания новых материалов для electroдов СК [2 – 5]. Усилия учёных направлены не только на увеличение удельной площади поверхности материалов electroдов $S_{уд}$, но и на создание заданной пористости материала для её повышения при приемлемой себестоимости производства.

Наиболее распространены суперконденсаторы, использующие ёмкостные характеристики двойного электрического слоя (ДЭС), а в качестве материала electroдов применены активированные угли

[6 – 8]. К настоящему времени налицо значительный прогресс в описании свойств материалов для электродов СК, к которым относятся полиморфные модификации углерода, проводящие полимеры, оксиды металлов и гибридные композиционные материалы. Однако многие из них не нашли коммерческого применения, ввиду того, что многообещающий в лабораторных условиях материал не обеспечивает ожидаемых ёмкостных характеристик при изготовлении СК.

В этой связи лазерная короткоимпульсная обработка порошковых механоактивированных материалов является доступным высокопроизводительным и эффективным методом для формирования покрытий.

Механоактивация (МА) алюминия и графита в вибрационной мельнице впервые была детально изучена и описана в серии работ [9 – 13]. Высокоэнергетическое воздействие на частицы порошка в зоне соударения шаров со стенками сосуда и между собой приводит к многократному протеканию процессов пластической деформации частиц, а также разрушения частиц и их обратного соединения друг с другом за счет холодной сварки. Разрушение частиц порошка приводит к уменьшению их размеров, а холодная сварка — к укрупнению частиц. Интенсивная пластическая деформация вызывает эволюцию дислокационной структуры, что, в конечном счете, приводит к формированию нанокристаллического состояния.

Поэтому идея создания электродов для суперконденсаторов из нанокompозитов системы Al – C представляет большой научный и практический интерес.

Цель работы — исследование возможности создания материала для электродов суперконденсаторов, состоящего из компонентов системы Al – C, полученных методами механоактивации и короткоимпульсной лазерной обработки.

Материалы и методика исследований

Для определения структурно-фазового состава, строения поверхности, дисперсности и формы частиц использовали комплекс современных методов исследования: рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС); рентгеновский дифракционный анализ; просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ); сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом распределения основных элементов.

Пористость и удельную поверхность $S_{уд}$ сухих порошковых материалов измеряли методом газовой полимолекулярной адсорбции в монослое пористого вещества при низких температурах. Величину $S_{уд}$ рассчитывали в приближении Брунауэра — Эммета — Теллера [14 – 16].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности электродов получали на электронных спектрометрах ЭС-2401 и SPECS в режиме пропускания постоянной энергии энергоанализатора 15 эВ с использованием $C K_{\alpha}$ -излучения ($h\nu = 1253,6$ эВ). Глубина анализа составляла 3 – 5 нм. Более глубокие слои исследовали с помощью послойного травления поверхности электродов ионами Ag^+ с энергией 0,9 кэВ и плотностью тока 12 мкА/см², скорость травления составляла 1 – 1,2 нм/мин. В области средних значений концентраций элементов относительная ошибка определения достигала 5 % от измеряемой величины. Точность определения энергии связи определялась шагом сканирования, равным 0,1 эВ.

Исследования структуры материалов выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ 125 (ускоряющее напряжение 100 кВ). Морфологические и размерные параметры частиц порошков и поверхностей электродов получены на сканирующем электронном микроскопе FEI Inspect S50 (FEI Company) в интервале увеличений от 300 до 10000. Микроанализ химического состава проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора EDX.

Рентгенографические исследования порошков и образцов покрытий после лазерного спекания проводили с помощью дифрактометра ДРОН-6 (Co $K\alpha$ -излучение) методом постоянного времени, набирая интенсивность сигнала в каждой точке 2θ в течение 5 с.

Электрохимические свойства образцов определяли по результатам потенциодинамических исследований на потенциостате GAMRY. В качестве электролита использовали 1 молярный раствор тетрафторобораттетраэтиламмония в ацетонитриле (1M $C_4H_9 \cdot 4NBF_4/ACN$, производства Sigma – Aldrich), который чаще всего применяется при изготовлении промышленных суперконденсаторов. В качестве сепаратора служила ионопроницаемая мембрана на основе целлюлозы марки УФФК с диаметром пор ~ 1 мкм (ЗАО НТЦ “Владипор”).

Использовали порошки металлического алюминия (чистотой 99,9 % производства PRS Panreac (рис. 1a)), графита (чистота 99,5 %, средний размер частиц 20 мкм, ООО “ХимМаркет” (рис. 1b)), а также кристаллический кремний и кварц чистотой

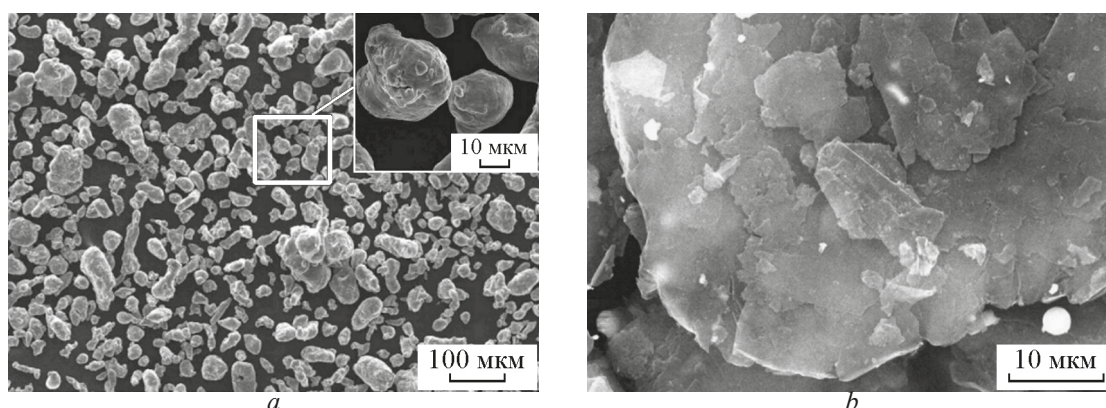


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных порошков: *a* — алюминий, *b* — графит.
Fig. 1. SEM image of the initial powders: *a* — aluminum, *b* — graphite.

99,9 % (ООО “ХимМаркет”). Выбор графита с небольшим значением удельной площади поверхности $S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$ связан с изучением возможности получения нанодисперсного состояния материала при механоактивации и последующей лазерной обработкой порошка. Подложкой (коллектором) служила алюминиевая фольга чистотой 99,9 % и толщиной 20 мкм (АО “Элеконд”).

Механоактивацию порошковых материалов проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2С, в защитной среде аргона (особой чистоты с объёмной долей аргона 99,998 %) после вакуумной откачки, вследствие того, что наноматериалы обладают высокой химической активностью и при получении наноструктурных материалов необходимо использовать методы пассивации и защиты поверхности частиц от воздействия окружающей среды [17].

Сосуды шаровой планетарной мельницы объёмом 150 мл были изготовлены из стали 40ХН13, а шары — из ШХ15. Данные марки сталей отличаются высокой твёрдостью и незначительным содержанием легирующих элементов, что сводит к минимуму загрязнение измельчаемых порошков посторонними примесями.

Следует отметить, что механоактивация алюминия совместно с графитом в высокоэнергетических планетарных мельницах приводит к высокой активности алюминия, которая проявляется в ускорении реакции окисления алюминия водой или кислородом. Поэтому в данной работе, перед МА проводили дегазацию порошков (выдержка в вакууме) для удаления адсорбированных веществ с поверхности частиц. Во избежание окисления и самовозгорания порошка после механоактивации при его эвакуации из барабанов мельницы про-

водили пассивацию гептаном (гептан эталонный C_7H_{16} ГОСТ 25828-83, х.ч., ООО “ХимМаркет”).

Сначала в сосуды помещали порошковый материал, а затем загружали размольные шары, средний диаметр которых составлял 8 мм. Отношение массы шаров к массе порошкового материала равно 10:1. Порошковые смеси на основе алюминия и графита подвергали механоактивации в среде аргона после двухкратной вакуумной откачки при разном времени размолта $t_{МА}$ (от 30 до 70 минут). Графит добавляли в состав смеси вблизи стехиометрического состава карбида алюминия Al_4C_3 в количестве 20 и 30 масс. %.

Использование кристаллического кремния (12 масс. %) в составе композита обусловлено тем, что при последующей короткоимпульсной лазерной обработке он позволяет понизить температуру плавления легкоплавкой компоненты, а кварц (10 масс. %) применяется в качестве абразива, который во время МА даёт возможность получить порошки с меньшим размером частиц. Для получения нанодисперсного состояния и защиты порошкового материала от окисления дополнительно провели совместное измельчение композита состава $\text{Al} - 47 \text{ масс. \% C} - 10 \text{ масс. \% SiO}_2$ (здесь и далее в масс. %) в гептане. Составы порошковых смесей и времена их активации представлены ниже:

$\text{Al} - 20 \text{ \% C}$, $t_{МА} = 40, 50, 60, 70 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 30 \text{ \% C}$, $t_{МА} = 40, 50, 60, 70 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 47 \text{ \% C}$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 20 \text{ \% C} - 12 \text{ \% Si}$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 30 \text{ \% C} - 12 \text{ \% Si}$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 47 \text{ \% C} - 12 \text{ \% Si}$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 47 \text{ \% C} - 10 \text{ \% SiO}_2$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$;

$\text{Al} - 47 \text{ \% C} - 10 \text{ \% SiO}_2$, $t_{МА} = 50 \text{ мин}$, размол в гептане.

Измельчённые порошковые материалы подвергали короткоимпульсной лазерной обработке на поверхности алюминиевой фольги, которая являлась токосъёмником. Для равномерного нанесения порошков на алюминиевую фольгу была изготовлена система из подвижного ролика и столика с заданной шириной щели. Перед прокаткой в состав порошка добавляли гептан для формирования суспензии. После перемешивания и сушки суспензии проводили короткоимпульсную лазерную обработку при помощи оптоволоконного иттербиевого лазера LDesigner F1 с номинальной мощностью 40 Вт. Лазерную обработку порошковых материалов осуществляли в вакуумной камере (остаточное давление не более 1,33 Па) после дегазации среды. Обработку поверхности электрода проводили при следующих режимах: длина волны излучения — 1,065 мкм, частота генерации импульсов — 80 кГц, мощность лазерного излучения — 8 Вт, скорость сканирования луча лазера — 9 мм/с, длительность импульса — около 100 нс. Режимы короткоимпульсной лазерной обработки выбирали опытным путем, при этом синтезированные электроды СК характеризовались высокой гибкостью без отслаивания спеченного слоя с поверхности подложки. Полученные короткоимпульсной лазерной обработкой электроды системы Al – C представляли собой алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм с нанесённым слоем композита 30 мкм.

Таким образом, изготовление образцов электродов суперконденсаторов на основе системы Al – C включало следующие стадии:

— механоактивация порошковых смесей в защитной атмосфере аргона после вакуумной откачки;

— пассивация порошка гептаном после механоактивации;

— короткоимпульсная лазерная обработка порошкового материала на поверхности алюминиевой фольги в атмосфере аргона после вакуумной откачки;

— пассивация гептаном полученных электродов.

Суммарную удельную ёмкость электродов (C_{CV}) определяли по циклическим вольтамперным характеристикам при различных скоростях измерения потенциала с использованием потенциостата GAMRY. Для определения характеристик электродов и приближения к условиям, в которых работает суперконденсатор, была изготовлена специальная электрохимическая ячейка с небольшой рабочей площадью [18]. В целях обеспечения одинаковой ёмкости использовали идентичные рабочий элект-

род (РЭ) и противоэлектрод (ПЭ) с видимой площадью 1 см², что позволило не применять электрод сравнения.

Результаты и обсуждение

Дифрактограммы порошков системы Al – C различного химического состава на разных стадиях механоактивации приведены на рис. 2. На рентгенограммах фиксируется только алюминий, а графит в составе порошков после МА не обнаружен. Масштаб рис. 2 не даёт возможности увидеть слабые гало от аморфного углеродного материала, т. е. уширения пиков и их смещения в сторону малых углов не наблюдается. Таким образом, условия данной съёмки рентгенограмм по соотношению сигнал-шум не позволяют выделить вклады от аморфного гало графита на рентгеновском спектре. На рентгенограммах порошков с добавлением кристаллического кремния появляются пики, со-

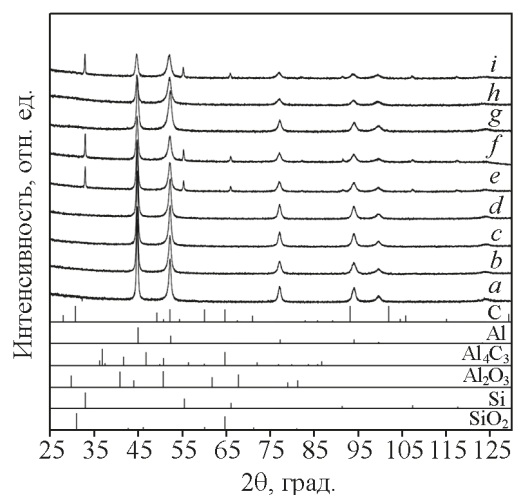


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученные механоактивацией алюминия совместно с графитом: *a* — Al – 30 % C, 40 мин; *b* — Al – 30 % C, 50 мин; *c* — Al – 30 % C, 60 мин; *d* — Al – 30 % C, 70 мин; *e* — Al – 12 % Si – 30 % C, 50 мин; *f* — Al – 12 % Si – 30 % C, 70 мин; *g* — Al – 47 % C, 50 мин; *h* — Al – 47 % C – 10 % SiO₂, 50 мин; *i* — Al – 12 % Si – 47 % C, 50 мин.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powders obtained by joint mechanical activation of aluminum and graphite: *a* — Al – 30 wt. % C, 40 min; *b* — Al – 30 wt. % C, 50 min; *c* — Al – 30 wt. % C, 60 min; *d* — Al – 30 wt. % C, 70 min; *e* — Al – 12 wt. % Si – 30 wt. % C, 50 min; *f* — Al – 12 wt. % Si – 30 wt. % C, 70 min; *g* — Al – 47 wt. % C, 50 min; *h* — Al – 47 wt. % C – 10 wt. % SiO₂, 50 min; *i* — Al – 12 wt. % Si – 47 wt. % C, 50 min.

ответствующие Si. В процессе механоактивации различных составов и времени размола появление карбида алюминия не обнаружено.

По мере увеличения времени размола происходит ослабление интенсивностей пиков и их уширение, что связано с уменьшением среднего

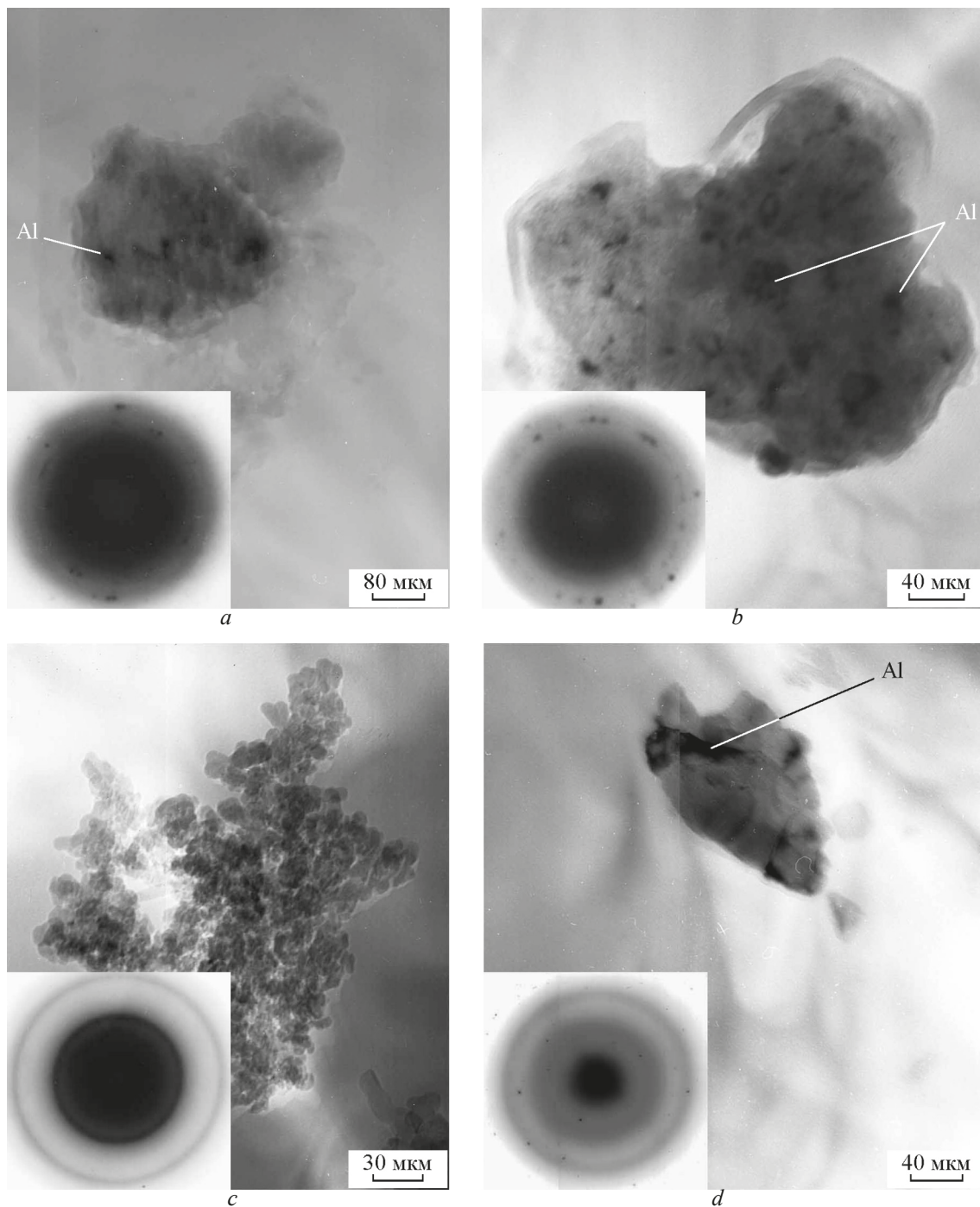


Рис. 3. ПЭМ-изображения и электрограммы частиц порошков составов: *a* — Al – 20 % C; *b* — Al – 47 % C; *c* — Al – 20 % C – 12 % Si; *d* — Al – 47 % C – 10 % SiO₂. Механоактивация в течение 50 мин.

Fig. 3. TEM images and electron diffraction patterns of powder particles for the following compositions: *a* — Al – 20 wt. % C; *b* — Al – 47 wt. % C; *c* — Al – 20 wt. % C – 12 wt. % Si; *d* — Al – 47 wt. % C – 10 wt. % SiO₂. Mechanical activation for 50 minutes.

размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и ростом микродеформаций кристаллической решётки. Например, если размер ОКР кристаллитов порошка состава Al – 30 % C при времени размолла 40 минут составляет 30 нм, то при размолле в течение 70 минут — 20 нм (размер кристаллитов оценивали методом Ритвельда). Для образцов с содержанием графита меньше стехиометрического состава Al_4C_3 (20 масс. %) получены аналогичные результаты [18].

Методом влажного препарирования были приготовлены реплики порошковых материалов для исследований на просвечивающем электронном микроскопе. В раствор спирта добавляли поверхностно-активные вещества (ПАВ) и готовили суспензию из порошка, которую наносили на предметную сетку и сушили на предметном стекле. Использование ПАВ препятствует образованию искусственных агломератов, что ухудшает распределение частиц на поверхности сетки. Реплики частиц располагались случайным образом, поэтому их рассматривали во всех направлениях.

ПЭМ-изображения структур и электронограммы частиц композитов разных составов после механоактивации в течение 50 минут представлены на рис. 3, где тёмные области соответствуют алюминию, а светлые — графиту. Видно, что частицы субмикронного размера состоят из большого числа блоков алюминия, распределённых в матрице графита. Электронная микродифракция подтвердила наличие фаз алюминия, графита и кремния для порошковых смесей с его добавлением. Карбид алюминия и оксид алюминия на электронограммах не обнаружены. Совместный размол порошков алюминия и графита с добавлением Si и SiO_2 способствует уменьшению размера частиц композита (рис. 3с, 3д). Таким образом, совместная механоактивация порошков алюминия и графита приводит к образованию композиционного порошка, частицы которого состоят из наноблоков Al с характерным размером несколько десятков нанометров, распределённых по объёму углеродной матрицы.

После короткоимпульсной лазерной обработки на поверхности алюминиевой подложки формируется однородный пористый слой, исследование которого на просвечивающем электронном микроскопе показало, что наряду с крупными агрегатами присутствуют фракции более мелких частиц размером 10 – 50 нм. Рефлексы, полученные электронной микродифракцией, соответствуют карбиду алюминия, алюминию и графиту.

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение поверхности синтезированного электрода на основе

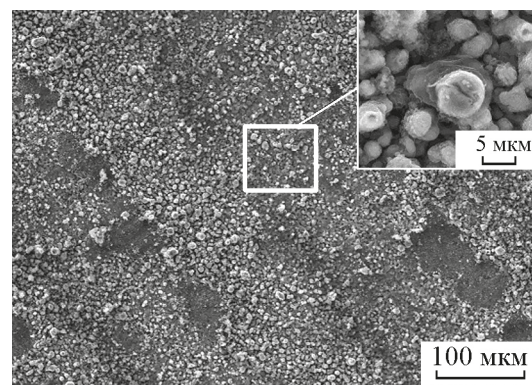


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности электрода на основе нанокompозита Al – 47 % C – 12 % Si при времени размолла 50 мин.

Fig. 4. SEM image of an electrode based on Al – 47 wt. % C – 12 wt. % Si nanocomposite with a milling time of 50 minutes.

Al – 47 % C – 12 % Si, где видно, что добавление кремния в состав порошка приводит к формированию сферических частиц на поверхности электрода. Таким образом, во время лазерной обработки под действием высокого градиента температур и скорости нагрева происходит локальный перегрев алюминия, входящего в состав нанокompозита Al – C, создаётся высокое давление насыщенных паров Al и формируется однородная пористая структура пористого электрода.

Результаты измерений удельной поверхности порошка $S_{уд}$ до и после короткоимпульсной лазерной обработки показали, что лазерная обработка не приводит к её резкому росту. Например, при составе порошковой смеси Al – 47 % C – 12 % Si и времени её размолла 50 мин $S_{уд} = 31 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$, а после лазерной обработки, проведённой на алюминиевой фольге, — $S_{уд} = 26 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако совокупность МА и короткоимпульсной лазерной обработки порошковых материалов способствует увеличению удельной площади поверхности порошков композитов относительно исходных компонентов.

Короткоимпульсная лазерная обработка вызывает химическую реакцию между компонентами нанокompозита Al – C, происходит растворение кремния в алюминии и появляется кристаллический карбид алюминия Al_4C_3 (рис. 5). Соотношение прореагировавшего и непрореагировавшего алюминия с углеродом составляет 1:1. Фазовый состав, ОКР, среднеквадратичная деформация и параметры решётки исходного порошкового материала представлены в табл. 1. Аналогичные данные получены

Таблица 1

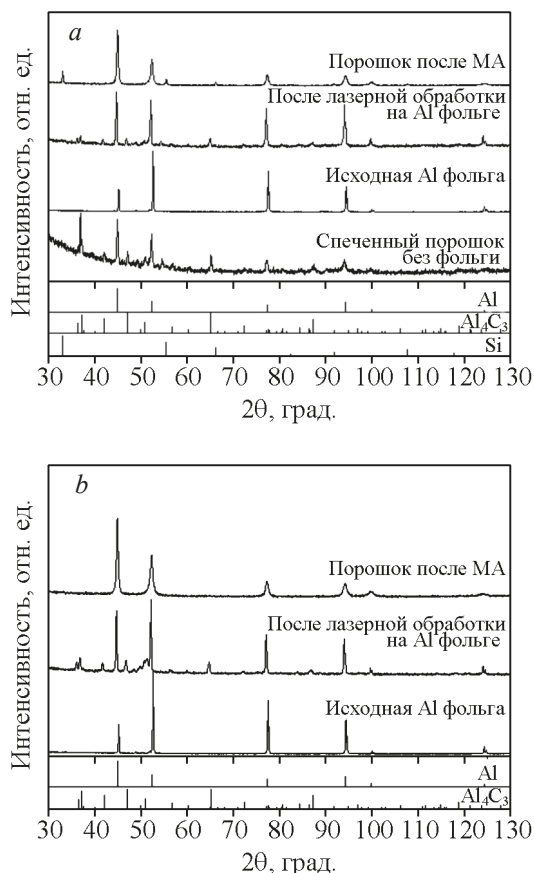


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы электродов и порошков до и после короткоимпульсной лазерной обработки для составов: *a* — Al – 30 % C – 12 % Si, время размолта 50 мин; *b* — Al – 30 % C, время размолта 70 мин.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of electrodes and powders before and after short-pulse laser processing: *a* — Al – 30 wt. % C – 12 wt. % Si, milling time 50 minutes; *b* — Al – 30 wt. % C, milling time 70 minutes.

для нанокompозитов Al – C с содержанием графита меньше стехиометрического состава.

У исходной алюминиевой фольги параметр решетки составляет $a_{Al} = 0,4048 \pm 0,0002$ нм, а размер областей когерентного рассеяния $\langle L \rangle = 122$ нм. Наличие других фаз не обнаружено.

На рис. 6 представлены рентгенофотоэлектронные спектры алюминия ($Al2p$), углерода ($C1s$) и разложение на составляющие компоненты полученных образцов электродов. Для разделения оксидной и металлической компоненты при разложении спектров элементов на составляющие использовали эталонные $2p$ спектры чистых ма-

териалов. Для сравнения на рис. 6а, 6с приведены спектры исходной алюминиевой фольги после травления ионами аргона в камере спектрометра в течение 0,5 мин. Пик с энергией связи 72,8 эВ в спектре $Al2p$ фольги соответствует чистому (металлическому) алюминию (Al^0) (рис. 6а, 6с), а пик $E_{cb} = 75,6$ эВ — поверхностной плёнке оксида Al_2O_3 . Отметим, что пик $E_{cb} = 75,6$ эВ наблюдается

Table 1

Lattice parameters *a* and *c*, the size of the regions of coherent scattering (RCS) $\langle L \rangle$ and the magnitude of lattice microdistortions ϵ of aluminum, aluminum carbide, silicon in composites after mechanical activation and short-pulse laser processing

Параметр	Al	Al ₄ C ₃	Si
Al – 30 % C (МА в течение 70 мин)			
Содержание фазы, масс. % (± 3 %)	67	33	
<i>a</i> , нм ($\pm 0,0002$)	0,4047	0,3329	
<i>c</i> , нм ($\pm 0,0002$)		2,492	
$\langle L \rangle$, нм (± 1)	60	90	
ϵ , %	0,05	0,2	
Al – 30 % C – 12 % Si до лазерной обработки (МА в течение 50 мин)			
Содержание фазы, масс. % (± 3 %)	90	10	
<i>a</i> , нм ($\pm 0,0002$)	0,4049	0,543	
$\langle L \rangle$, нм (± 1)	27	61	
ϵ , %	0,04	0,09	
Al – 30 % C – 12 % Si после лазерной обработки (МА в течение 50 мин)			
Содержание фазы, масс. % (± 3 %)	67	33	
<i>a</i> , нм ($\pm 0,0002$)	0,4047	0,332	
<i>c</i> , нм ($\pm 0,0002$)		2,489	
$\langle L \rangle$, нм (± 1)	51	51	
ϵ , %	0,03	0,1	
Al – 30 % C – 12 % Si после лазерной обработки и без подложки (МА в течение 50 мин)			
Содержание фазы, масс. % (± 3 %)	49	51	
<i>a</i> , нм ($\pm 0,0002$)	0,4056	0,332	
<i>c</i> , нм ($\pm 0,0002$)		2,491	
$\langle L \rangle$, нм (± 1)	50	32	
ϵ , %	0,1	0,1	

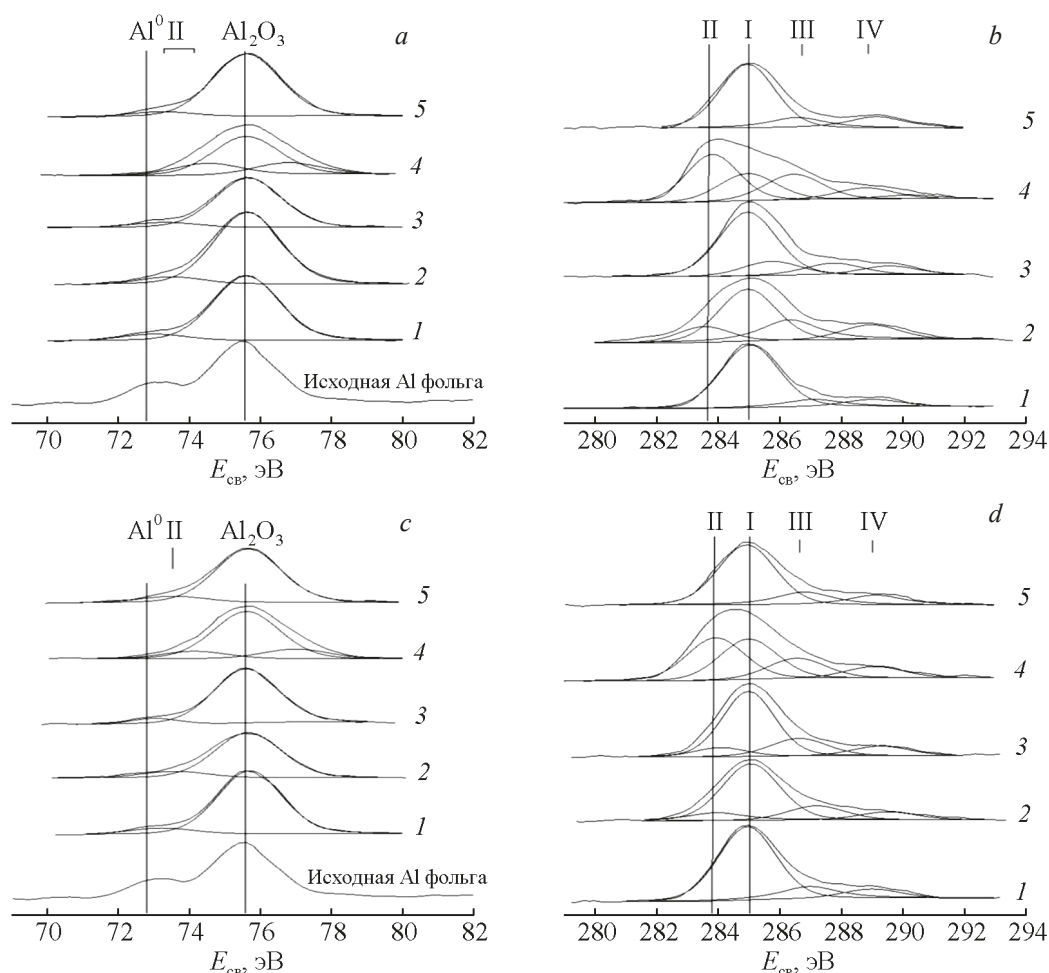


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры электродов, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой на основе нанокompозитов системы Al – C. *a* — спектры Al2*p* после травления образцов ионами аргона в течение 2 мин; *b* — спектры C1*s* после травления образцов ионами аргона в течение 2 мин (~ 2 нм); *c* — спектры Al2*p* после травления ионами аргона в течение 15 мин образцов 1, 2 и 30 мин для образцов 3 – 5; *d* — спектры C1*s* после травления ионами аргона в течение 15 мин для образцов 1, 2 и 30 мин для образцов 3 – 5. Образцы: 1 — Al – 20 % C, 50 мин размол; 2 — Al – 30 % C, 50 мин размол; 3 — Al – 20 % C, 70 мин размол; 4 — Al – 30 % C, 70 мин размол; 5 — Al – 20 % C – 12 % Si, 50 мин размол.

Fig. 6. XPS of electrodes obtained by short-pulse laser processing based on Al – C nanocomposites. *a* — Al2*p* spectra after etching the samples with argon ions for 2 min; *b* — C1*s* spectra after etching the samples with argon ions for 2 min (~ 2 nm); *c* — Al2*p* spectra after etching with argon ions for 15 min for samples 1, 2 and 30 min for samples 3 – 5; *d* — C1*s* spectra after etching with argon ions for 15 min for samples 1, 2 and 30 min for samples 3 – 5. Samples: 1 — Al – 20 wt. % C, 50 min milling; 2 — Al – 30 wt. % C, 50 min milling; 3 — Al – 20 wt. % C, 70 min milling; 4 — Al – 30 wt. % C, 70 min grinding; 5 — Al – 20 wt. % C – 12 wt. % Si, 50 min grinding.

для всех исследованных образцов электродов, при этом соответствующие спектры O1*s* интенсивные, однотипные и имеют максимум при $E_{cb} = 531,4$ эВ, что характерно для Al₂O₃ и свидетельствует о существовании на поверхности электродов слоя оксидов алюминия (рис. 7). Справа от характерного пика металлического алюминия на спектрах Al2*p* об-

разцов электродов выделяются слабоинтенсивные пики, которые в разной степени смещены относительно Al⁰ и могут быть связаны с взаимодействием алюминия с углеродом (рис. 6*a*, 6*c*, пики II). Учитывая глубину РФЭС анализа, составляющую ~ 3 – 5 нм, можно утверждать, что основной вклад в Al2*p*-спектр поверхности даёт тонкий слой окси-

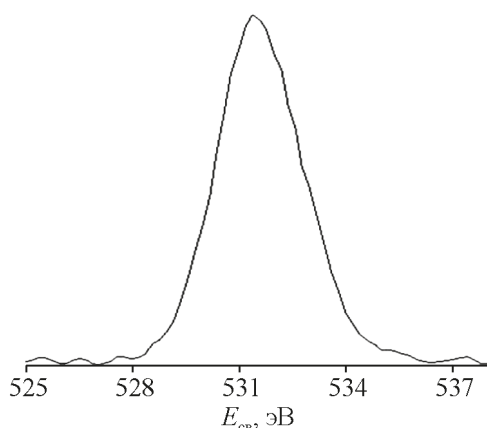


Рис. 7. Типичный спектр O1s поверхностей образцов электродов на основе системы Al – C.

Fig. 7. Typical O1s spectrum of the surface of Al – C based electrode samples.

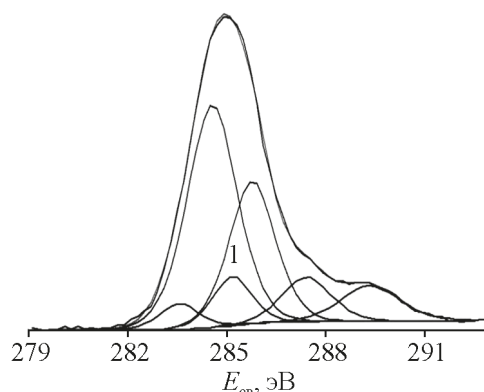


Рис. 8. Разложение пика $E_{св} = 286$ эВ спектра C1s для образца состава Al – 20 % C.

Fig. 8. Decomposition of the peak of the C1s spectrum with $E_b = 286$ eV for sample Al – 20 wt. % C.

да, сквозь который непосредственно наблюдается слой алюминия, взаимодействующий с растворённым углеродом.

После травления образцов ионами аргона на глубину 30 нм основной пик в спектре алюминия принадлежит оксиду алюминия, что обусловлено наноструктурным состоянием поверхности образца и его пористостью. При травлении на любую глубину вклад в РФЭС спектр будут давать атомы, находящиеся на стенках пор и на поверхности частиц. Второй по интенсивности пик II (слева от пика оксида алюминия) соответствует связи Al – C. Третий пик алюминия, вероятно, связан с образованием нестехиометрического оксикарида алюминия, что обосновывается наличием алюминия, кислорода и углерода. При взаимодействии двух и более элементов пики РФЭС сдвигаются в сторону больших энергий связи при сохранении формальной степени окисления.

На спектре C1s (рис. 6b, 6d) основной пик I ($E_{св} = 285$ эВ) значительно уширен и фактически является суперпозицией нескольких пиков. На рис. 8 представлен пример разложения пика $E_{св} = 286$ эВ спектра C1s для образца 3 с использованием программного обеспечения CasaXPS. Пик состоит из пиков $E_{св} = 284,5$ эВ *sp*²-гибридизованного углерода в графитоподобной структуре, $E_{св} = 286$ эВ, соответствующего C – C связи в структуре разупорядоченного углерода, и $E_{св} = 285$ эВ — определяющего некоторое количество углеводородов, принесенных в виде сторонних загрязнений.

В эту же область с $E_{св} = 285$ эВ может давать вклад углерод в связи C – H (поверхностные угле-

водороды). Однако ожидать значительного количества углеводородов здесь вряд ли возможно, так как объекты подвергнуты длительному интенсивному механическому воздействию. Пики III и IV в спектре C1s соответствуют углероду в группировках C – O и C – O – Al. На рис. 6b, 6d пики II с $E_{св} \sim 283,3 - 283,7$ эВ соответствуют образованию химической связи углерода с алюминием (карбидоподобные связи C – Al). Из анализа C1s спектров можно сделать вывод о том, что основная часть углерода на глубине РФЭС-анализа находится на поверхности в сильно разупорядоченном состоянии, а также в форме кислородсодержащих соединений и незначительного количества углеводородов. Т. к. с помощью РФЭС анализа исследуются сверхтонкие поверхностные слои, то с высокой вероятностью можно предположить, что в объёме электродного материала углерод растворен в алюминии с образованием нестехиометрических карбидов (это подтверждает наличие пиков $E_{св} \sim 283,3 - 283,7$ эВ на C1s спектрах), но при этом на поверхности образцов скапливается большое количество разупорядоченного углерода, который не может быть определён методом рентгеновской дифракции. Таким образом, на основании анализа РФЭС спектров углерода, алюминия и кислорода, на поверхности образцов электродов обнаружены оксид и карбид алюминия, а основная часть углерода находится в разупорядоченном состоянии.

Форма типичной вольтамперной характеристики отличается от прямоугольной, которая характерна для идеальных СК (рис. 9a). Слабо выраженные пики при значениях потенциала $-0,7$ и $0,7$ В соот-

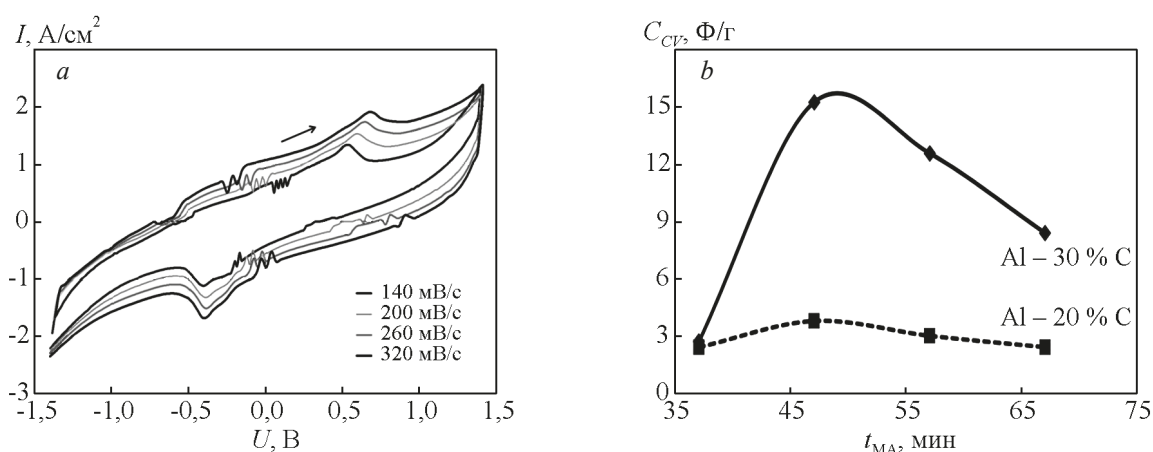


Рис. 9. Результаты измерений ёмкости электродов СК, изготовленных из композитов системы Al – C с разным химическим составом. *a* — вольт-амперная характеристика электрода состава Al – 47 % C – 12 % Si при скорости развертки потенциала от 140 до 320 мВ/с; *b* — зависимость удельной ёмкости C_{CV} от времени размола порошковых материалов $t_{МА}$.

Fig. 9. Results of measurements of the capacity of supercapacitor electrodes made from Al–C composites with different chemical compositions. *a* — current-voltage characteristics of the Al – 47 wt. % C – 12 wt. % Si electrode at a potential sweep rate from 140 to 320 mV/s; *b* — dependence of the specific capacity C_{CV} on the grinding time of powder materials t_{MA} .

ветствуют окислительно-восстановительным процессам и демонстрируют вклад поверхностных функциональных групп в электрохимические процессы. Для электродов состава Al – 47 % C – SiO₂, максимальному току в цепи соответствует ёмкость 20 мФ/см², результирующее значение удельной ёмкости $C_{CV} = 13$ Ф/г. У электродов, сформированных на основе композита Al – 47 % C – 12 % Si, при увеличении скорости развертки потенциала с 20 до 320 мВ/с удельная ёмкость уменьшается с 23 до 8 Ф/г (рис. 9а). Такое снижение связано со значительным сопротивлением электронного проводника и электролита внутри пор [19]. Во время короткоимпульсной лазерной обработки композитов системы Al – C формируется карбид алюминия и происходит окисление поверхности электрода, что приводит к увеличению сопротивления электронного проводника. Падение ёмкости вызвано также и тем, что часть пор может быть закрыта оксидом алюминия, который присутствует на поверхности электрода. Таким образом, наличие большого количества карбида алюминия и тонкого слоя оксида алюминия на поверхности приводит к ухудшению характеристик электродов.

Увеличение дисперсности системы Al – C за счет добавления кварца во время МА не приводит к значительному росту удельной ёмкости электродов. Однако совместный размол с кремнием позволяет повысить C_{CV} , за счёт снижения процентного

содержания карбида алюминия после короткоимпульсной лазерной обработки (табл. 1). С повышением концентрации графита в составе порошка происходит рост удельной ёмкости композита, что вероятно связано с увеличением удельной поверхности материала и содержанием графитоподобного углерода, находящегося на поверхности электрода (рис. 9б).

Механоактивация в гептане ухудшает электрохимические свойства электродных материалов, что связано с возрастанием дисперсности частиц во время МА, о чём свидетельствует зависимость удельной ёмкости C_{CV} от времени МА (рис. 9б). Наибольшее значение C_{CV} получено для образцов со временем размола 50 мин. Таким образом, наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают образцы электродов, полученные на основе состава Al – 47 % C – 12 % Si и временем размола 50 мин, у которых значение удельной ёмкости $C_{CV} = 23$ Ф/г и соответствует электродам СК, изготовленным из активированного угля с высокой $S_{уд}$ [20]. Значение удельной поверхности синтезированных электродов составляет 31 м²/г.

Выводы

Механоактивация и короткоимпульсная лазерная обработка порошков системы Al – C с добавлением кварца и кремния приводят к формированию

пористого покрытия на алюминиевой фольге, состоящего из частиц карбида алюминия с минимальным размером около 20 нм и величиной удельной поверхности $S_{уд} = 31 \text{ м}^2/\text{г}$.

Увеличение концентрации графита в композициях не приводит к росту удельной ёмкости материала, что связано с наличием графитоподобного углерода на поверхности электрода. Максимальная ёмкость двойного электрического слоя составляет 23 Ф/г и соответствует составу Al – 47 % C – 12 % Si, что связано с уменьшением содержания карбида алюминия в композите.

Результаты измерений функциональных характеристик синтезированных материалов показали перспективность их использования для электродов суперконденсаторов.

Использованный метод короткоимпульсной лазерной обработки подтвердил свою технологическую доступность, высокопроизводительность и эффективность для формирования пористого углеродного материала.

Литература

1. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, v. 45, iss. 15 – 16, pp. 2483 – 2498. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6
2. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 2009, v. 38, iss. 9, pp. 2520 – 2531. DOI: 10.1039/B813846J
3. Peng X., Peng L., Wu Ch., Xie Y. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2014, v. 43, iss. 10, pp. 3303 – 3323. DOI: 10.1039/C3CS60407A
4. Bose S., Kuila T., Mishra A.K., Rajasekar R., Kimc N.H., Lee J.H. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, v. 22, iss. 3, pp. 767 – 784. DOI: 10.1039/C1JM14468E
5. Davies A., Yu A. Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, v. 89, iss. 6, pp. 1342 – 1357. DOI: 10.1002/cjce.20586
6. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984, 252 с.
7. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 9, с. 1043 – 1068.
8. Фиалков А.С. Углерод в химических источниках тока. *Электрохимия*, 2000, т. 36, № 4, с. 389 – 414.
9. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Леонов А.В., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 1. Совместное измельчение алюминия и графита. *Коллоидный журнал*, 2004, т. 66, № 6, с. 811 – 818.
10. Стрелецкий А.Н., Пивкина А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Лейпунский И.О., Пшеченков П.А., Ломаева С.Ф., Полунина И.А., Фролов Ю.В., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 2. Размер, форма и структура частиц. *Коллоидный журнал*, 2004, т. 66, № 6, с. 819 – 828.
11. Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой. *Коллоидный журнал*, 2005, т. 67, № 5, с. 694 – 701.
12. Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Борунова А.Б., Ломаева С.Ф., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 4. Кинетика маханохимического синтеза карбида алюминия. *Коллоидный журнал*, 2006, т. 68, № 4, с. 513 – 525.
13. Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н., Повстугар И.В., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация алюминия. 5. Образование карбида алюминия при прогреве активированных смесей. *Коллоидный журнал*, 2006, т. 68, № 5, с. 681 – 690.
14. Dubinin M.M. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 1985, v. 23, iss. 4, pp. 373 – 380. DOI: 10.1016/0008-6223(85)90029-6
15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, v. 60, iss. 2, pp. 309 – 319. DOI: 10.1021/ja01269a023
16. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. М.: ИЛ, 1948, 783 с.
17. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигули Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2008, 365 с.
18. Харанжевский Е.В., Писарева Т.А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и лазерным спеканием систем Al–C. *Коллоидный журнал*, 2012, т. 74, № 3, с. 400 – 407.
19. Писарева Т.А. Шадрин Н.С., Харанжевский Е.В., Решетников С.М. Модель электродов суперконденсаторов на основе наноструктурных материалов. *Физика и химия обработки материалов*, 2020, № 3, с. 74 – 83. DOI: 10.30791/0015-3214-2020-3-74-83
20. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, v. 157, iss. 1, pp. 11 – 27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065

References

1. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2000, v. 45, iss. 15 – 16, pp. 2483 – 2498. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6
2. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*,

- 2009, v. 38, iss. 9, pp. 2520 – 2531. DOI: 10.1039/B813846J
3. Peng X., Peng L., Wu Ch., Xie Y. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2014, v. 43, iss. 10, pp. 3303 – 3323. DOI: 10.1039/C3CS60407A
 4. Bose S., Kuila T., Mishra A.K., Rajasekar R., Kimc N.H., Lee J.H. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, v. 22, iss. 3, pp. 767 – 784. DOI: 10.1039/C1JM14468E
 5. Davies A., Yu A. Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, v. 89, iss. 6, pp. 1342 – 1357. DOI: 10.1002/cjce.20586
 6. Tarasevich M.R. *Elektrohimiya uglerodnykh materialov [Electrochemistry of carbon materials]*. Moscow, Nauka Publ., 1984, 252 p. (In Russ.).
 7. Vol'fkovich Yu.M., Serdyuk T.M. Electrochemical capacitors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2002, v. 38, no. 9, pp. 935–958. DOI: 10.1023/A:1020220425954
 8. Fialkov A.S. Carbon application in chemical power sources. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000, v. 36, no. 4, pp. 389 – 414. DOI: 10.1007/BF02756940
 9. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu., Leonov A.V. Mechanochemical activation of aluminum: 1. Joint grinding of aluminum and graphite. *Colloid Journal*, 2004, v. 66, no. 6, pp. 729 – 735. DOI: 10.1007/s10595-005-0015-6
 10. Streletskii A.N., Pivkina A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Frolov Yu.V., Butyagin P.Yu., Leipunskii I.O., Pshechenkov P.A., Lomaeva S.F., Polunina I.A. Mechanical activation of aluminum: 2. Size, shape, and structure of particles. *Colloid Journal*, 2004, v. 66, no. 6, pp. 736 – 744. DOI: 10.1007/s10595-005-0016-5
 11. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Butyagin P.Yu. Mechanochemical activation of aluminum: 3. Kinetics of interaction between aluminum and water. *Colloid Journal*, 2005, v. 67, no. 5, pp. 631 – 637. DOI: 10.1007/s10595-005-0142-0
 12. Streletskii A.N., Borunova A.B., Butyagin P.Yu., Povstugar I.V., Lomaeva S.F. Mechanochemical activation of aluminum: 4. Kinetics of mechanochemical synthesis of aluminum carbide. *Colloid Journal*, 2006, v. 68, no. 4, pp. 470 – 480. DOI: 10.1134/S1061933X06040119
 13. Streletskii A.N., Butyagin P.Yu., Mudretsova S.N., Povstugar I.V. Mechanochemical activation of aluminum: 5. Formation of aluminum carbide upon heating of activated mixtures. *Colloid Journal*, 2006, v. 68, no. 5, pp. 623 – 631. DOI: 10.1134/S1061933X06050152
 14. Dubinin M.M. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 1985, v. 23, iss. 4, pp. 373 – 380. DOI: 10.1016/0008-6223(85)90029-6
 15. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, v. 60, iss. 2, pp. 309 – 319. DOI: 10.1021/ja01269a023
 16. Brunauer S. *Adsorption of gases and vapors. V. 1: Physical adsorption*. London: Oxford University Press, 1944, 511 p.
 17. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguli E.L. *Nanomaterialy [Nanomaterials]*. Moscow, BINOM Laboratoriya Znanij Publ., 2008, 365 p. (In Russ.).
 18. Kharanzhevskiy E.V., Pisareva T.A. Dispersity of materials obtained by mechanical activation and laser sintering of Al – C systems and used for production of electrochemical capacitors. *Colloid Journal*, 2012, v. 74, no. 3, pp. 373–379. DOI: 10.1134/S1061933X12030064
 19. Pisareva T.A., Shadrin N.S., Kharanzhevskiy E.V., Reshetnikov S.M. Model of supercapacitor electrodes based on nanostructured materials. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, v. 12, no. 3. pp. 804 – 811. DOI: 10.1134/S2075113321030308
 20. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, v. 157, iss. 1, pp. 11 – 27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065

Electrical capacity of Al – C nanocomposites obtained by mechanical activation and short-pulse laser processing of powder materials

T. A. Pisareva, E. V. Kharanzhevskiy, S. M. Reshetnikov

*Udmurt State University, 1 Universitetskaya str., 426034 Izhevsk, Russia
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com; eh@udsu.ru; smr41@mail.ru*

The work investigates the possibility of obtaining the electrode material of supercondensers by mechanactivation and short-income laser processing of the Al – C system. After mechanical grinding, the obtained powder materials were subjected to short-pulse laser treatment on the surface of the substrate — aluminum foil. An increase in the concentration of graphite in the Al – C composite does not lead to an increase in specific capacity, which is associated with the content of graphite-like carbon located on the surface of the electrode. The obtained electrodes based on nanocomposite have a homogeneous porous structure with an average particle size of 20 microns and a specific surface of 31 m²/g. The analysis of the complex of modern research methods to determine the structural-phase composition showed that the mechanactivation and short-impulse laser processing of the Al – C system leads to the formation of aluminum and aluminum oxide, and the main part of the carbon on the electrodes is in a reduced state. X-ray diffraction analysis of the sintered layers reveals the appearance of crystalline aluminum carbide Al₄C₃. The maximum capacity of the electrodes of supercondensers from the material obtained corresponds to the composition of Al – 47 wt. % C – 12 wt. % Si and amounted to 23 F/g.

Keywords: supercapacitor, nanocomposite, mechanical activation, short-pulse laser treatment.