08

Наноструктуры на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца для повышения электрохимических характеристик технического углерода

© С.Н. Несов[1,2], И.А. Лобов[1,3], С.А. Матюшенко[1], Д.В. Соколов[1], В.В. Болотов[1], Е.А. Дроздова[2,4]

[1] Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия
[2] Омский государственный технический университет,
Омск, Россия
[3] Омский государственный медицинский университет,
Омск, Россия
[4] ООО „Омсктехуглерод“,
Омск, Россия

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Методом жидкостного химического осаждения получен композит на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида марганца с добавлением серебра. Установлено, что при данном режиме синтеза на поверхности МУНТ формируется слой, состоящий из хаотично ориентированных нанокристаллитов K_xMnO_2 с высоким значением межплоскостного расстояния (до 6.5 Å). Показано, что полученный композит может быть перспективен в качестве активного компонента для повышения емкостных и скоростных характеристик коммерческих марок технического углерода при использовании в суперконденсаторах.

Ключевые слова: суперконденсатор, удельная емкость, окислительно-восстановительные реакции, скоростная способность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59584.6559PA

Суперконденсаторы (СК) — это энергонакопительные устройства, обладающие высокими удельными значениями емкости и плотности мощности. СК применяются в тех случаях, когда необходимы высокая скорость накопления и отдачи заряда, долговременная работа в режиме заряд/разряд, а также пакетная передача энергии [1]. Накопление энергии в СК реализуется за счет формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе контакта поверхности электродного материала с электролитом, либо за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Первый механизм накопления заряда характерен для углеродных электродных материалов, демонстрирующих высокую циклическую стабильность и скорость заряда/разряда. Второй механизм накопления заряда (псевдоемкость) реализуется с участием активных материалов — оксидов переходных металлов, которые при взаимодействии с ионами электролита обратимо меняют свою степень окисления. Оксиды металлов способны запасать большее количество заряда на единицу массы по сравнению с углеродными материалами. Однако они обладают низкими мощностными характеристиками вследствие высокого электросопротивления, а также недостаточной циклической стабильностью [1,2]. Разработка композитных материалов, гармонично сочетающих оба механизма накопления энергии, открывает возможность создания устройств с повышенными энерго-емкостными характеристиками. В настоящей работе исследована структура и электрохимические характеристики композита, полученного на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида марганца, легированного калием и серебром (AgK_xMnO_2/МУНТ). Также были исследованы электрохимические характеристики комбинированных электродных материалов на основе полученного композита и коммерческого технического углерода (ТУ).

Синтез композита проводился с использованием МУНТ диаметром $\sim 5-7$ nm и значением удельной площади поверхности $\sim 360\,m^2/g$ (МУНТ-1, производство ИК СО РАН, Россия), которые после предварительной обработки в 30% HNO_3 в течение 30 min выдерживались в водном растворе $KMnO_4$ с добавлением $AgNO_3$ при 60°C при постоянном перемешивании со скоростью $25\,s^{-1}$ в течение 6 h. Массовое соотношение МУНТ : $KMnO_4$: $AgNO_3$: H_2O составляло 1 : 10 : 0.2 : 1000. Полученный композит после промывки и сушки смешивался с коммерческим ТУ в массовом соотношении 1 : 1. Использовались марки ТУ „Printex XE-2B“ (ORION, Германия) и „OMCARB CH1000“ (пр-во ООО „Омсктехуглерод“, Россия) со значениями удельной площади поверхности более $1000\,m^2/g$. Электроды изготавливались с применением полимерного

Таблица 1. Состав и условные обозначения электродов

Состав электрода	Условное обозначение
МУНТ-1	CNT
ТУ Printex XE-2B	PR
ТУ OMCARB CH1000	CH
Композит Ag@K_xMnO_2/МУНТ	K100
Композит AgK_xMnO_2/МУНТ (50 wt%) + ТУ OMCARB CH1000 (50 wt%)	K50 + CH50
Композит AgK_xMnO_2/МУНТ (50 wt%) + ТУ Printex XE 2B (50 wt%)	K50 + PR50

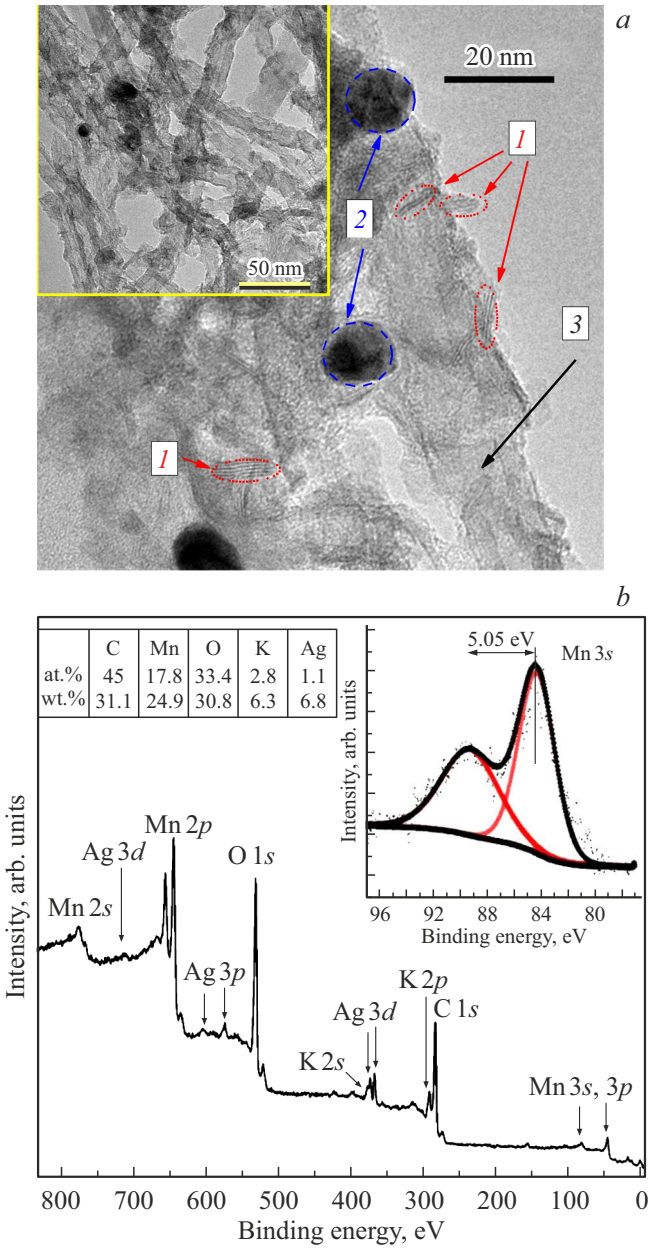


Рис. 1. *a* — ПЭМ изображения композита Ag K_xMnO_2/МУНТ (*1* — кристаллиты K_xMnO_2, *2* — кристаллиты Ag_2O, *3* — МУНТ); *b* — результаты РФЭС анализа композита Ag K_xMnO_2/МУНТ (основной рисунок — обзорный спектр, на вставках спектр Mn3*s* и результаты количественного анализа).

связующего (10 wt%) по методике, описанной в [3]. Анализ электрохимических характеристик электродов проводился по трехэлектродной схеме с применением циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также метода гальваностатического заряда-разряда (ГЗР) в 1 M Na_2SO_4 в качестве электролита. Условные обозначения электродов различного состава представлены в табл. 1.

Анализ структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что МУНТ в композите покрыты слоями вещества, кристаллиты которого (обозначены цифрой *1* на рис. 1, *a*), по данным быстрого преобразования Фурье, обладают значениями межплоскостного расстояния 0.63–0.65 nm, что, согласно литературным данным, отвечает соединению K_xMnO_2 (для MnO_2 межплоскостное расстояние составляет 0.21–0.30 nm) [4]. Наблюдаются также более плотные наночастицы (средний размер $\sim$ 10 nm) межплоскостное расстояние в которых составляет 0.24–0.27 nm, что отвечает оксиду серебра Ag_2O (рис. 1, *a*).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что в композите отношение атомарных концентраций кислорода и марганца практически соответствует соединению MnO_2 с небольшим дефицитом по кислороду (см. таблицу на рис. 1, *b*). Энергетическое расстояние между максимумами дублета Mn3s составляет 5.05 eV (см. вставку со спектром на рис. 1, *b*). Расчет степени окисления марганца с учетом формулы, представленной в [5], позволяет говорить, что ее значение составляет 3.26. Это подтверждает наличие соединений KxMnO$_2$ в композите. Атомарная концентрация серебра в составе композита невелика. С учетом плотности распределения частиц серебра в композите на ПЭМ изображениях можно предположить, что подавляющая часть серебра находится именно в составе отдельных наночастиц. Положение максимума в РФЭС-спектре Ag3$d_{5/2}$ (не представлен на рисунках) соответствует оксиду Ag_2O (368.0 eV), что согласуется с результатами анализа ПЭМ-изображений. Из результатов количественного РФЭС-анализа также видно, что массовая загрузка композита МУНТ составляет около 30% (рис. 1, *b*).

Удельная емкость электродов определялась по кривым гальваностатического разряда как произведение плотности тока разряда (A/g) на время разряда (s), отнесенное

Таблица 2. Удельная разрядная емкость электродов различного состава при заряде в режиме „постоянный ток“ (C_1, F/g) и в режиме „постоянный ток/постоянное напряжение„ (C_2, F/g)

Плотность тока, A/g	PR		CH		K100		K50 + CH50		K50 + PR50	
	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
0.1	52.5	58.8	69.3	76.0	118.0	125.5	89.4	94.5	78.3	89.3
0.2	47.3	57.0	65.5	76.0	102.3	116.0	86.5	93.0	72.5	84.8
0.3	43.4	54.9	62.0	75.1	88.5	107.9	81.4	90.3	67.2	80.6
0.4	39.0	52.3	59.3	73.8	77.5	101.0	76.3	87.8	63.3	77.0
0.5	36.3	49.8	57.5	72.0	67.0	94.8	72.8	85.5	59.5	73.8
1.0	24.5	37.5	44.0	62.3	27.0	70.5	52.5	72.0	41.8	60.8
2.0	6.5	20.6	20.8	46.3	0.5	35.3	25.3	52.0	19.0	42.5

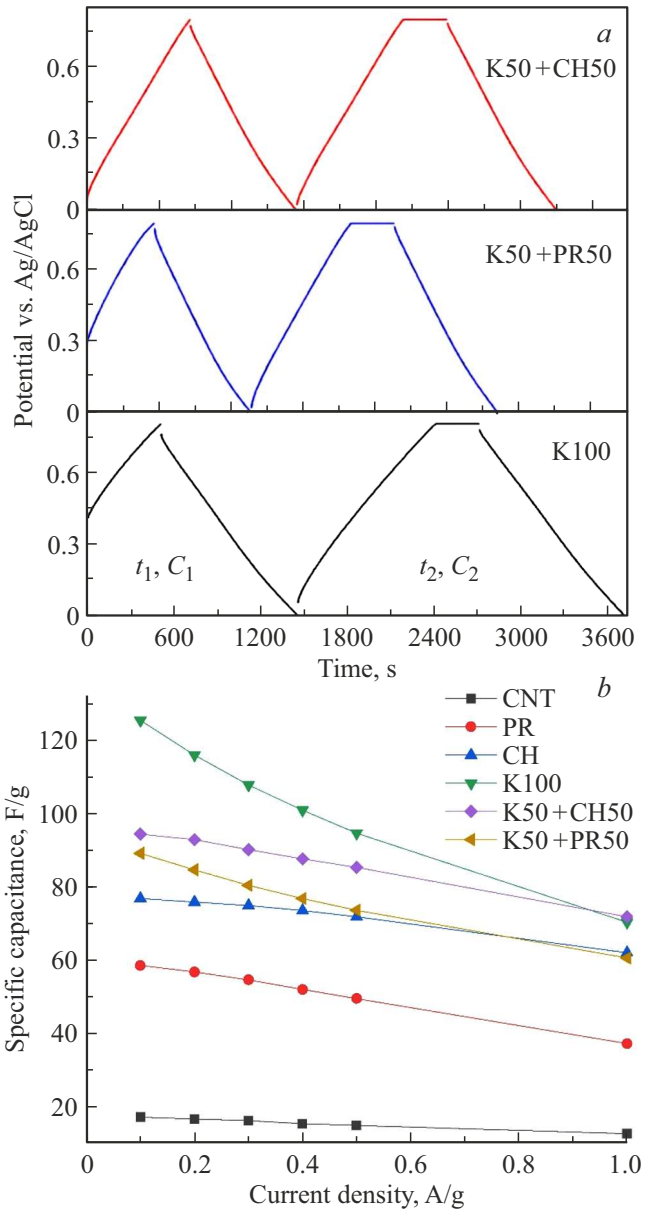


Рис. 2. *a* — зарядно-разрядные кривые электродов, измеренные при плотности тока 0.1 A/g; *b* — зависимость удельной разрядной емкости C_2 от плотности тока разряда для электродов различного состава.

к диапазону потенциала (V). Значение удельной емкости определялось как в „стандартном“ режиме заряд-разряд (C_1, F/g), так и при заряде в режиме „постоянный ток/постоянное напряжение“ (C_2, F/g), при котором электрод перед разрядом дополнительно заряжался при максимальном напряжении в течение 300 s (рис. 2, *a*).

Видно, что время разряда и удельная емкость после дополнительного заряда увеличиваются для всех электродов, при этом с увеличением плотности тока разница значений C_1 и C_2 заметно увеличивается (рис. 2, *a*, табл. 2). Эффективность дополнительного заряда в режиме „постоянный ток/постоянное напряжение“ ($E = C_2/C_1$, табл. 3), очевидно, напрямую зависит от механизма накопления заряда: при увеличении вклада ОВР, лимитированных по времени диффузией ионов электролита в объем электрода, значение E увеличивается.

Для электрода K100 значение E на порядок выше по сравнению с другими электродами (табл. 3). Электроды на основе ТУ (PR и CH) запасают заряд в ДЭС, поэтому, сравнивая для них значения E (табл. 3), можно сделать вывод о более высокой доступности для ионов электролита поверхности электрода CH, по сравнению с электродом PR. Скоростная способность электродов (R, %) оценивалась по отношению значений удельной емкости C_2 при плотностях тока 2.0 и 0.1 A/g (табл. 3). Электроды CH и PR сохраняют $\sim 60\%$ и 35% величины удельной емкости при увеличении плотности тока разряда в 20 раз. При этом результаты измерения четырехзондовым методом показали, что значение удельной проводимости для электрода PR даже несколько выше, по сравнению с электродом CH (0.38 ± 0.02 и 0.1 ± 0.01 Sm/cm, соответственно). Этот результат показывает, что более высокие удельная емкость и скоростная способность электрода на основе OMCARB CH1000 по сравнению с электродом на основе Printex XE-2B обусловлены, в первую очередь, структурно-морфологическими особенностями (размерами глобул ТУ и пор, распределением пор по размерам).

Электрод K100 при плотности тока 0.1 A/g имеет значение удельной емкости $C_2 = 125.5$ F/g (табл. 3),

Таблица 3. Характеристики $R=(C_2(2.0\,\text{A/g})/C_2(0.1\,\text{A/g})\cdot 100\%$ и $E=C_2(2.0\,\text{A/g})/C_1(2.0\,\text{A/g})$ для электродов различного состава

Электрод	R, %	E
PR	35.0	3.17
CH	60.9	2.23
K100	28.1	70.60
K50 + CH50	55.0	2.06
K50 + PR50	47.6	2.24

которое снижается практически на 72% при увеличении плотности тока в 20 раз (R в табл. 3) Это, в первую очередь, связано с недостаточной электропроводностью МУНТ, покрытых слоем K_xMnO_2. Электроды на основе комбинации ТУ и композита (K50 + CH50 и K50 + PR50) при плотности тока 0.1 A/g имеют более высокие значения удельной емкости по сравнению с электродами на основе только ТУ (CH и PR). Увеличение составляет около 24% и 52% для случаев OMCARB CH1000 и Printex XE-2B, соответственно (рис. 2, *b*, табл. 2). Комбинированные электроды (K50 + CH50 и K50 + PR50) заметно уступают по значению удельной емкости электроду K100 при низкой плотности тока, однако, уже при плотности тока 1.0 A/g значения удельных емкостей C_2 для них сравнимы с электродом K100. При дальнейшем двукратном увеличении плотности тока разряда до 2.0 A/g удельная емкость последнего уступает электродам K50 + CH50 и K50 + PR50. Максимальная удельная емкость C_2 при высокой плотности тока наблюдается для электрода K50 + CH50 (52 F/g).

Величина удельной емкости C_2 комбинированных электродов при плотности тока 2.0 A/g составляет 120 и 200% относительно емкости C_2 электродов на основе только ТУ марок OMCARB CH1000 (электрод CH) и Printex XE-2B (электрод PR), соответственно (рис. 2, *b*, табл. 2). Для комбинации K50 + PR50 наблюдается также заметный рост значения скоростной способности (R, табл. 3) не только по сравнению с электродом K100, но также и относительно электрода PR. Это, предположительно, связано с формированием дополнительных каналов для транспорта зарядов, а также с увеличением площади электрохимически активной поверхности, доступной для ионов электролита, при распределении композита в пористой матрице ТУ.

Полученные в работе результаты показывают, что сформированный композит $Ag@K_xMnO_2$/CNT является эффективной активной добавкой, обеспечивающей значительное повышение электрохимических характеристик ТУ в широком диапазоне токовых нагрузок. Высокая удельная емкость и скоростная способность электродов на основе комбинации композита и ТУ обеспечивается объединением свойств материалов с различными механизмами накопления заряда.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10030, https://rscf.ru/project/23-22-10030/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Ю.М. Вольфкович. Электрохимия **57**, 197 (2021). DOI: 10.31857/S0424857021040101.
[2] J. Liu, J. Bao, X. Zhang, Y. Gao, Y. Zhang, L. Liu, Z. Cao. RSC Adv. **12**, 35556 (2022). DOI: 10.1039/d2ra06664e.
[3] С.Н. Несов, Ю.А. Стенькин, П.М. Корусенко, В.В. Болотов, С.А. Матюшенко. ФТТ **65**, 1440 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59584.6559PA
[4] A. Li, C. Li, P. Xiong, J. Zhang, D. Geng, Y. Xu. Chem. Sci. **13**, 7575 (2022). DOI: 10.1039/D2SC02442J
[5] M.L. López, I. Álvarez-Serrano, D.A. Giraldo, P. Almodóvar, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón. Appl. Sci. **12**, 1176 (2022). DOI: 10.3390/app12031176

Редактор Е.Ю. Флегонтова