

08

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

© С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, И.А. Лобов<sup>1,3</sup>, С.А. Матюшенко<sup>1</sup>, Д.В. Соколов<sup>1</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>, Е.А. Дроздова<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

<sup>3</sup> Омский государственный медицинский университет,  
Омск, Россия

<sup>4</sup> 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

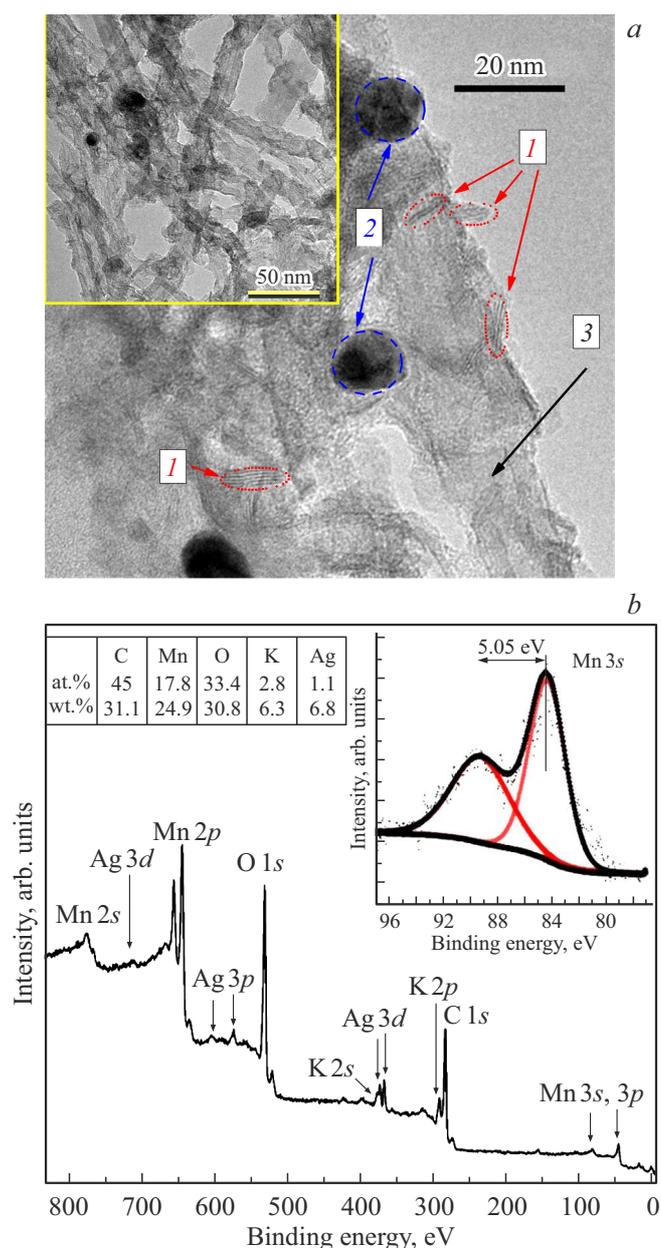
Суперконденсаторы (СК) — это энергонакопительные устройства, обладающие высокими удельными значениями емкости и плотности мощности. СК применяются в тех случаях, когда необходимы высокая скорость накопления и отдачи заряда, долговременная работа в режиме заряд/разряд, а также пакетная передача энергии [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<sup>2</sup>/g (МУНТ-1, производство ИК СО РАН, Россия), которые после предварительной обработки в 30% HNO<sub>3</sub> в течение 30 min выдерживались в водном растворе KMnO<sub>4</sub> с добавлением AgNO<sub>3</sub> при 60°C при постоянном перемешивании со скоростью 25 s<sup>-1</sup> в течение 6 h. Массовое соотношение МУНТ:KMnO<sub>4</sub>:AgNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O 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<sup>2</sup>/g. Электроды изготавливались с применением полимерного

Таблица 1. Состав и условные обозначения электродов

| Состав электрода   | Условное обозначение |
|--|----------------------|
| МУНТ-1   | CNT                  |
| TU Printex XE-2B   | PR                   |
| TU OMCARB CH1000   | CH                   |
| Композит $\text{Ag}@K_x\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$                                     | K100                 |
| Композит $\text{AgK}_x\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ (50 wt%) + TU OMCARB CH1000 (50 wt%) | K50 + CH50           |
| Композит $\text{AgK}_x\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$ (50 wt%) + TU Printex XE 2B (50 wt%) | K50 + PR50           |



**Рис. 1.** *a* — ПЭМ изображения композита  $\text{Ag}@K_x\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$  (1 — кристаллиты  $K_x\text{MnO}_2$ , 2 — кристаллиты  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 3 — МУНТ); *b* — результаты РФЭС анализа композита  $\text{Ag}@K_x\text{MnO}_2/\text{МУНТ}$  (основной рисунок — обзорный спектр, на вставках спектр  $\text{Mn}3s$  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 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве электролита. Условные обозначения электродов различного состава представлены в табл. 1.

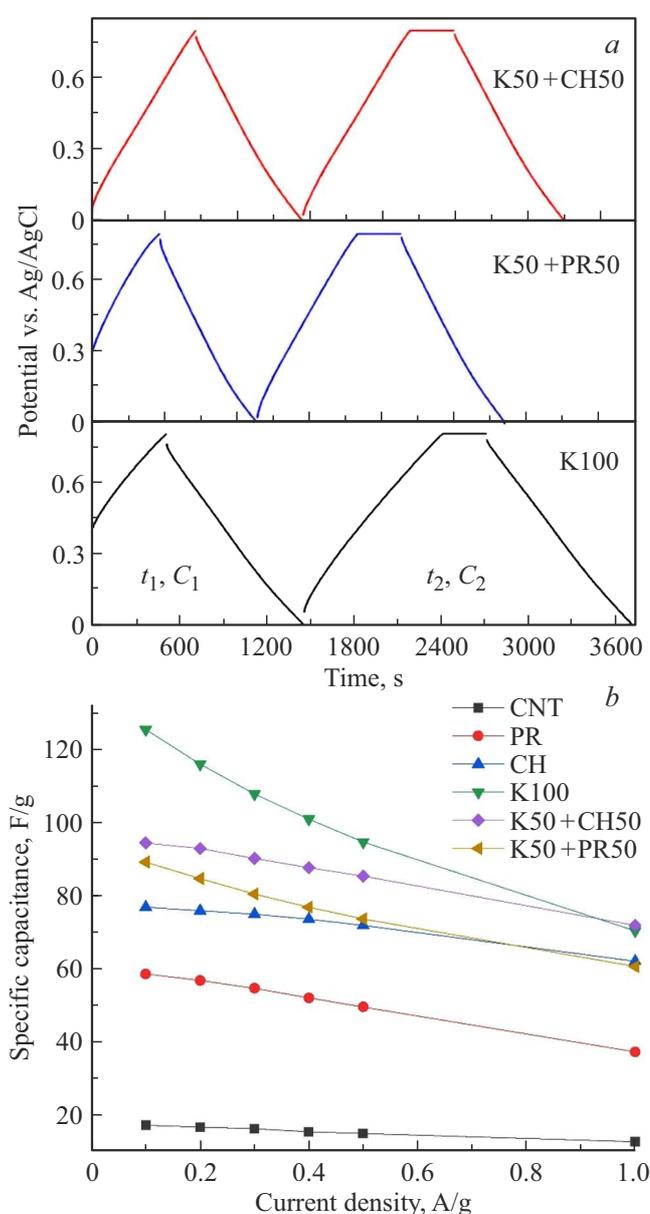
Анализ структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что МУНТ в композите покрыты слоями вещества, кристаллиты которого (обозначены цифрой 1 на рис. 1, *a*), по данным быстрого преобразования Фурье, обладают значениями межплоскостного расстояния 0.63–0.65 nm, что, согласно литературным данным, отвечает соединению  $K_x\text{MnO}_2$  (для  $\text{MnO}_2$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  (рис. 1, *a*).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что в композите отношение атомарных концентраций кислорода и марганца практически соответствует соединению  $\text{MnO}_2$  с небольшим дефицитом по кислороду (см. таблицу на рис. 1, *b*). Энергетическое расстояние между максимумами дублета  $\text{Mn}3s$  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  $K_x\text{MnO}_2$  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  $\text{Ag}3d_{5/2}$  (не представлен на рисунках) соответствует оксиду  $\text{Ag}_2\text{O}$  (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 ( $0.38 \pm 0.02$  и  $0.1 \pm 0.01$  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
$$R = (C_2(2.0 \text{ A/g})/C_2(0.1 \text{ A/g}) \cdot 100\% \text{ и } E = C_2(2.0 \text{ A/g})/C_1(2.0 \text{ A/g})$$

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. Вольфович. 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