

18,12

## Композит на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца, легированного оксидом серебра, для электродов суперконденсаторов

© С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, И.А. Лобов<sup>1</sup>, С.А. Матюшенко<sup>1</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>, К.Е. Ивлев<sup>1</sup>, Д.В. Соколов<sup>1</sup>, Ю.А. Стенькин<sup>1</sup>

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

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

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 6 сентября 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Получен и исследован композит на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца, легированного оксидом серебра, перспективный в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Структура и состав композита и электродов, полученных на его основе, были исследованы методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С применением потенциостатического и гальваностатического методов исследованы характеристики электродов на основе композита, а также комбинации композита и коммерческого высокодисперсного технического углерода (ТУ) в различных соотношениях. Наиболее оптимальные характеристики были получены для комбинированных электродов с содержанием ТУ 20 и 30 мас.%. значения удельной емкости составляли ~ 145–130 F/g при плотности тока разряда 0.1 A/g с сохранением 65% от этого значения при увеличении плотности тока разряда до 1 A/g. На основе анализа морфологии и электрофизических характеристик показано, что высокие электрохимические характеристики комбинированных электродов достигаются за счет сочетания высокой электрохимической активности композита, а также электропроводности и пористости ТУ.

**Ключевые слова:** удельная проводимость, удельная емкость, окислительно-восстановительные реакции; электрохимические характеристики, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56563.196

### 1. Введение

Суперконденсаторы (СК) — энергонакопительные устройства, которые по своим характеристикам занимают промежуточное положение между конденсаторами и литий-ионными аккумуляторами [1]. Значения удельной емкости и плотности энергии СК значительно превосходят значения, характерные для традиционных конденсаторов. По сравнению с литий-ионными аккумуляторами СК обладают более высокой удельной мощностью, значительно меньшими временами заряда/разряда, а также являются более дешевыми и экологичными, хотя при этом заметно уступают по значениям удельной емкости [2]. Электроды СК, как правило, изготавливают из пористого углеродного материала с высокой удельной площадью поверхности. Накопление заряда в идеальном СК происходит в двойном электрическом слое (ДЭС), возникающем на границе контакта электродов с электролитом [3].

Псевдоконденсаторами (ПК) называют суперконденсаторы, в которых накопление заряда реализуется не только за счет формирования двойного электрического слоя на границе электрод–электролит, но также за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР) с участием поверхностного

слоя активного материала и ионов электролита. Емкость, связанную с зарядом, накапливаемым за счет протекания электрохимических реакций, называют псевдоемкостью [4]. В качестве активных материалов в ПК используют оксиды различных переходных металлов [1,4,5]. Как правило, они обладают более высокой удельной емкостью по сравнению с двойнослойными СК, однако при этом значительно уступают по скорости заряда/разряда [5].

Оксид марганца  $MnO_2$  является одним из самых перспективных оксидов переходных металлов, применяемых в качестве активного материала для электродов ПК. Данный оксид обладает высоким теоретическим значением удельной емкости, низкой стоимостью и доступностью [4,5]. Однако его существенным недостатком является низкая удельная проводимость, (порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Sm/cm), что ограничивает его практическое применение [6]. Одним из перспективных направлений, позволяющих эффективно использовать  $MnO_2$  в качестве электродного материала ПК является создание композитов на его основе в комбинации с различными видами электропроводящих углеродных наноструктурированных материалов (нанотрубки, нановолокна, графен и т.д.) [1–5]. Дополнительно повысить электропроводность оксида марганца можно путем его легирования

**Таблица 1.** Состав активного материала электродов и значения удельной проводимости по результатам четырехзондовых измерений

Электрод	Состав активного материала	Удельная проводимость, S/cm
CNT	МУНТ	$0.480 \pm 0.010$
СВ	ТУ Printex XE2-B	$0.210 \pm 0.020$
К (100%)	Композит МУНТ MnO <sub>x</sub> @AgO <sub>y</sub>	$0.005 \pm 0.010$
К (90%) СВ (10%)	Композит МУНТ MnO <sub>x</sub> @AgO <sub>y</sub> + ТУ Printex XE2-B (9:1, mass)	$0.025 \pm 0.010$
К (80%) СВ (20%)	Композит МУНТ MnO <sub>x</sub> @AgO <sub>y</sub> + ТУ Printex XE2-B (8:2, mass)	$0.032 \pm 0.010$
К (70%) СВ (30%)	Композит МУНТ MnO <sub>x</sub> @AgO <sub>y</sub> + ТУ Printex XE2-B (7:3, mass)	$0.104 \pm 0.020$

металлами и оксидами металлов, обладающих высокой электропроводностью. В [7] было зафиксировано значительное улучшение электрохимических характеристик оксида марганца при легировании серебром. Удельная проводимость серебра и его наиболее устойчивого оксида Ag<sub>2</sub>O ( $10^7$  и  $10^5$  См/см соответственно [8]) на несколько порядков превышает это значение для MnO<sub>2</sub>.

В нашей предыдущей работе была исследована структура и электрохимические характеристики композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца (МУНТ|MnO<sub>x</sub>), сформированного путем вымачивания МУНТ в водном растворе KMnO<sub>4</sub> с последующей высокотемпературной обработкой в инертной атмосфере [9]. Удельная емкость полученного композита в 3–5 раз превышала емкость исходных МУНТ. С применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано наличие в составе композита оксидов MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наличие последнего является нежелательным в силу более высокого удельного сопротивления [10]. В настоящей работе был модифицирован режим формирования композита МУНТ|MnO<sub>x</sub> с целью увеличения массовой загрузки композита оксидом MnO<sub>2</sub>. Для повышения электропроводности композита проводилось его легирование оксидом серебра на этапе синтеза. Полученный композит был исследован в качестве активного компонента для улучшения электрохимических характеристик технического углерода.

## 2. Эксперимент

### 2.1. Формирование композита

Для формирования композита были использованы МУНТ, синтезированные методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) (МУНТ-1, производство ИК СО РАН, Новосибирск, Россия). Средний диаметр МУНТ составлял 7–7.5 нм, удельная площадь поверхности  $\sim 360 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г. Изначально 500 мг МУНТ обрабатывали в 0.5 М HNO<sub>3</sub> в течение 5 мин

для повышения гидрофильности. Затем МУНТ многократно промывались в дистиллированной воде до полного удаления остатков кислоты. Обработанные МУНТ помещались в раствор, содержащий 1 г KMnO<sub>4</sub>, 50 мг AgNO<sub>3</sub> и 75 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия выдерживалась при температуре 60°C и атмосферном давлении в течение 48 ч. Полученный композит МУНТ|MnO<sub>x</sub>@AgO<sub>y</sub> (порошок черного цвета) многократно промывался в дистиллированной воде с последующей сушкой при давлении  $\sim 1$  Па и температуре 80°C в течение 6 ч.

### 2.2. Формирование электродов и электрохимические измерения

Композит МУНТ|MnO<sub>x</sub>@AgO<sub>y</sub> был исследован в качестве основы для изготовления электродов ПК, а также в качестве активного компонента для улучшения электрохимических характеристик технического углерода (ТУ). Использовался ТУ марки Printex XE2-B, обладающий высокой электропроводностью и удельной площадью поверхности  $\sim 1000$  м<sup>2</sup>/г. В качестве связующего вещества при изготовлении электродов использовался поливинилиденфторид (PVDF). Изначально производилось смешивание активного материала (композита или смеси композита и ТУ) с PVDF в пропорциях 9:1 (по массе) с последующим добавлением 1-метил-2-пирролидона (NMP) до образования однородной суспензии. Далее после длительного перемешивания полученная масса подсушивалась при температуре 50°C для частичного удаления NMP, а затем с использованием валика раскатывалась в пластинку толщиной  $\sim 100$  мкм. Окончательно сформированные электроды с размерами 10 × 15 мм сушились в течение 6 ч при температуре 90°C и давлении  $\sim 1$  Па. Условные обозначения подготовленных для исследования электродов, состав их активной массы, а также значения удельной проводимости, определенные из результатов четырехзондовых измерений, представлены в табл. 1. Важно отметить, что

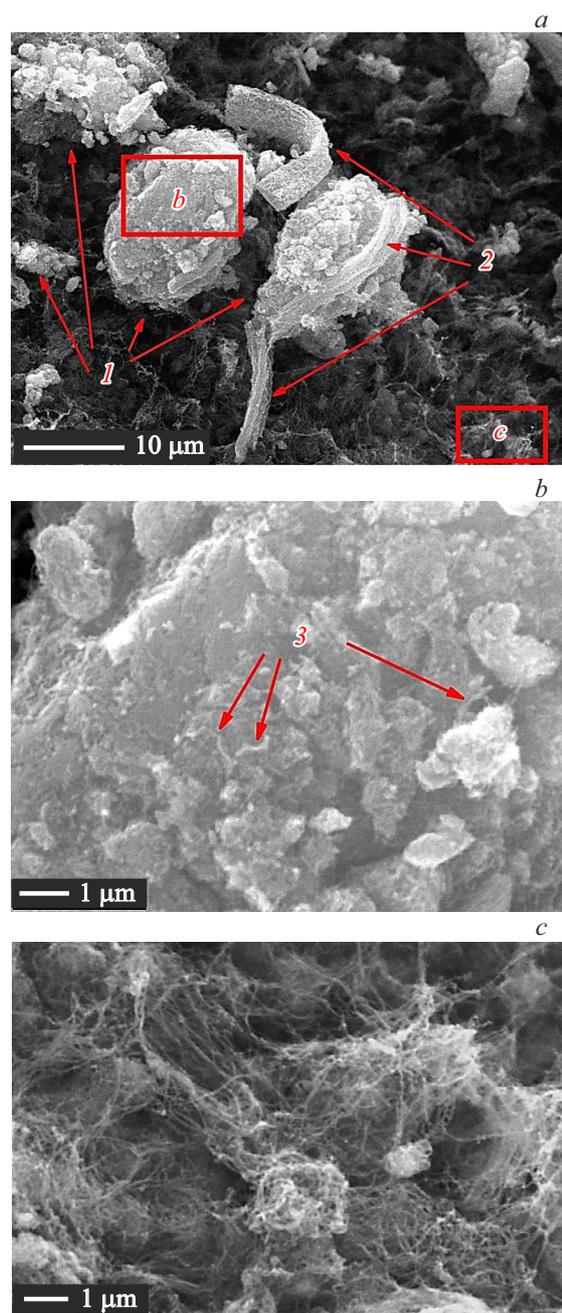
композит, содержащий в своем составе оксиды металлов, обладает значительно более высокой плотностью по сравнению с ТУ. Поэтому при смешивании этих материалов в массовом соотношении 9:1 их объемное соотношение визуально оценивалось как близкое к 1:1. Уже при массовом соотношении 8:2 объемная доля композита была меньше, чем объемная доля ТУ.

Анализ электрохимических характеристик электродов был проведен методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также гальваностатического заряда–разряда. Для этого применялся потенциостат-гальваностат Р-40Х (Elins, Зеленоград, Россия). Измерения проводились по трехэлектродной схеме с использованием в качестве противоиэлектрода платиновой пластины размером  $10 \times 15$  мм. В качестве электрода сравнения использовался стандартный электрод  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ , который помещался в электрохимическую ячейку с использованием капилляра Лuggина. Рабочий электрод также размещался на платиновой пластине  $10 \times 15$  мм с помощью прижимного устройства из фторопласта. В качестве электролита использовали 1 М водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Удельная емкость ( $C_s$ ) рассчитывалась из результатов гальваностатических измерений как:  $C_s = (I\Delta t)/(Um)$ , где  $I$  — ток разряда,  $\Delta t$  — время разряда,  $U$  — окно потенциала (0.8 В),  $m$  — масса активного материала в составе электрода. До проведения измерений электроды выдерживались в электролите около 48 часов, а затем в режиме ЦВА стабилизировались при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в течение 100 циклов заряда-разряда в электрохимической ячейке.

### 2.3. Анализ структуры, морфологии, элементного состава и химического состояния

Для анализа структуры, морфологии и элементного состава композита и изготовленных электродов применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM 6610-LV оснащенный приставкой INCA-350 Oxford Instruments для проведения рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДА). Ускоряющее напряжение при исследованиях образцов методом растровой электронной микроскопии составляло 20 кВ. Глубина анализа пористых углеродных образцов методом ЭДА может достигать 10 мкм и более.

Химическое состояние полученного композита анализировалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с источником немонахроматического  $\text{AlK}_{\alpha}$ -излучения. РФЭС спектры снимались при сверхвысоком вакууме в камере анализа (давление  $\sim 10^{-7}$  Па). Площадь рентгеновского пучка при этом составляла  $\sim 3$  мм<sup>2</sup>, а мощность источника — 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров остовных линий  $\sim 0.2$  эВ, обзорных спектров  $\sim 1.2$  эВ. Эффективная глубина анализа данным методом на несколько порядков меньше глубины ЭДА и составляет  $\sim 5$  нм.



**Рис. 1.** *a* — РЭМ-изображение композита  $\text{МУНТ}|\text{MnO}_x@AgO_y$ ; *b* — увеличенное изображение области *b* на рис. 1, *a*; *c* — увеличенное изображение области *c* на рис. 1, *a*. Цифрами обозначены: 1 — металлоксидные частицы, 2 — жгуты и тяжи МУНТ, 3 — фрагменты МУНТ в составе металлоксидных частиц.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Структура и химическое состояние композита

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сформированного композита  $\text{МУНТ}|\text{MnO}_x@AgO_y$ . На изображе-

**Таблица 2.** Элементный анализ композита в различных точках по данным ЭДА

Номер точки	Концентрация, at.%				
	C	O	Mn	Ag	K
1	38.4	40.6	15.9	0.8	4.3
2	32.2	42.2	19.4	0.9	5.2
3	32.4	45.5	16.8	0.8	4.5
4	27.1	49.5	17.9	1.0	4.5
Среднее значение	32.6	44.4	17.5	0.9	4.6

ниях композита (рис. 1, *a*) наблюдаются крупные частицы с размерами до  $\sim 10 \mu\text{m}$  (обозначены на рис. 1, *a* цифрой 1). Высокая яркость данных частиц позволяет говорить, что они содержат большое количество оксида марганца, плотность которого значительно выше плотности углеродных нанотрубок. На контраст изображения также влияет низкая электропроводность оксида марганца. Цилиндрические агломераты, обозначенные на рис. 1, *a* цифрой 2, вероятно, являются жгутами МУНТ, покрытых слоями оксида марганца. Анализ детального РЭМ-изображения одной из частиц (рис. 1, *b*) показывает наличие трубчатых структур на ее поверхности (обозначены цифрой 3), которые могут являться фрагментами МУНТ, что позволяет предполагать наличие углеродных нанотрубок и в объеме данных частиц. Основная же масса композита состоит из МУНТ, поверхность которых покрыта слоями оксида марганца (рис. 1, *c*). Данные МУНТ хаотично ориентированы и имеют множественные пересечения подобно углеродным нанотрубкам в неориентированных массивах.

Анализ элементного состава методом ЭДА представлен в табл. 2. Результаты элементного анализа свидетельствуют о достаточно равномерном распределении марганца и серебра в композите.

Наличие в композите калия в виде остатков  $\text{KMnO}_4$ , а также продуктов его разложения ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ ) является маловероятным, поскольку эти соединения неустойчивы в воде и легко удаляются при многократной промывке. Наиболее вероятно, что калий присутствует в виде примеси в составе диоксида марганца ( $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ) [11]. Высокое содержание кислорода в результатах ЭДА-анализа указывает на окисленное состояние металлов и поверхности МУНТ в составе композита.

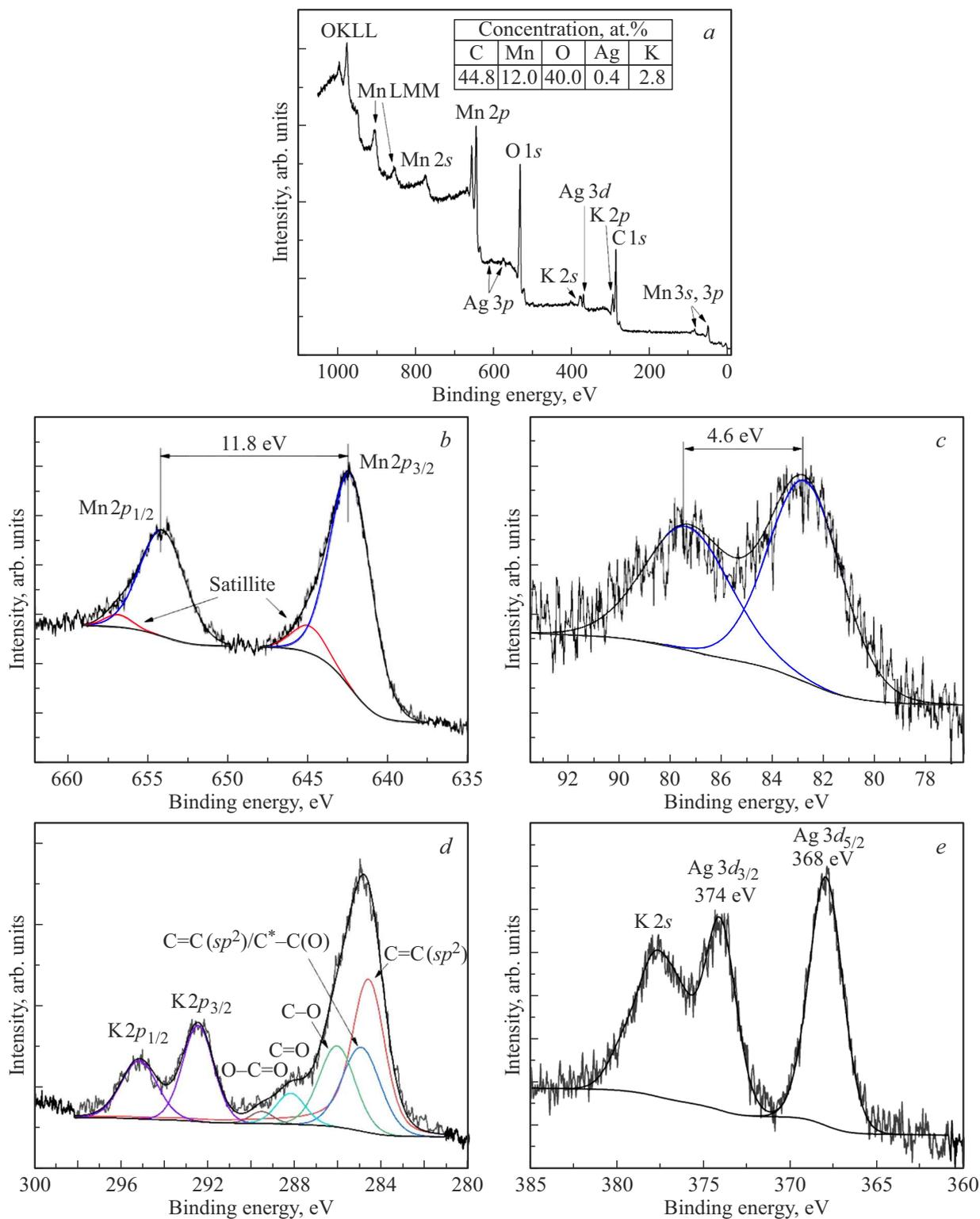
В обзорном РФЭС-спектре сформированного композита (рис. 2, *a*) присутствуют линии марганца, кислорода, углерода, серебра и калия. Результаты количественного элементного анализа, проведенного по обзорному спектру с использованием метода коэффициентов элементной чувствительности (представлены в таблице на рис. 2, *a*). Расхождение результатов количественного анализа композита по данным ЭДА и РФЭС, по-

видимому, обусловлено значительной разницей в глубине анализа для данных методов ( $\sim 10 \mu\text{m}$  для ЭДА и  $\sim 5 \text{nm}$  для РФЭС). Высокая концентрация кислорода в результатах количественного РФЭС анализа указывает на окисление поверхности МУНТ в процессе формирования композита. Отметим, что в нашей предыдущей работе [9] доля марганца в композите, сформированном при комнатной температуре, по данным РФЭС составляла лишь  $\sim 8 \text{at.}\%$ . Предложенный в настоящей работе режим формирования композита обеспечивает более высокую массовую загрузку композита оксидом марганца.

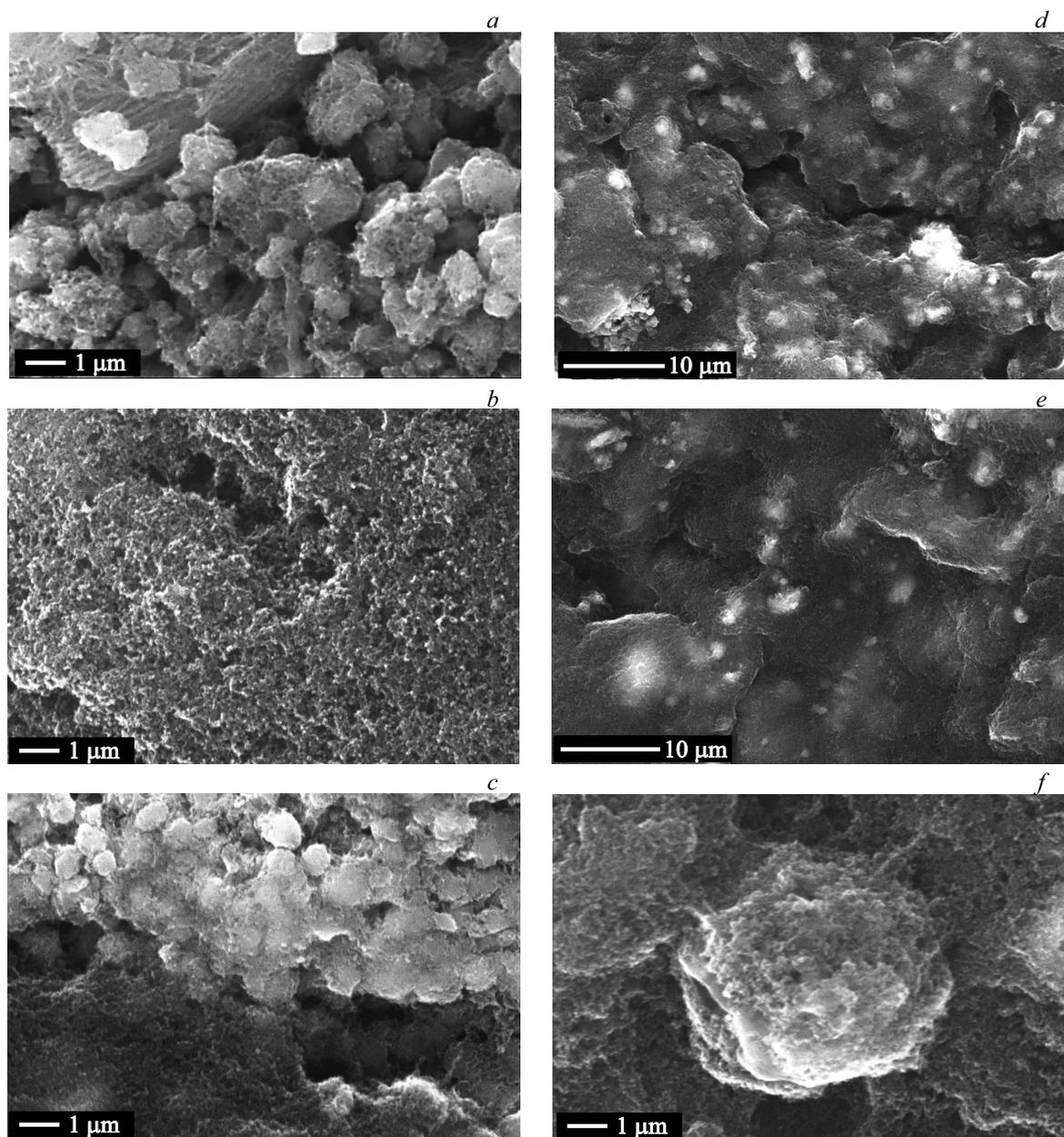
Анализ химического состояния марганца проводился с использованием РФЭС спектров  $\text{Mn}2p$  и  $\text{Mn}3s$ . Положение максимума  $\text{Mn}2p_{3/2}$  составляет  $\sim 642.4 \text{eV}$ , а энергетическое расстояние между линиями  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ , составляет  $11.8 \text{eV}$  (рис. 2, *b*), что согласно [12,13] отвечает оксиду  $\text{MnO}_2$ . Согласно [12,14] энергетическое расстояние между максимумами в  $\text{Mn}3s$  практически не зависит от эффекта зарядки поверхности и составляет  $5.3\text{--}5.5 \text{eV}$  для состояний  $\text{Mn}^{3+}$  и  $4.7\text{--}4.5 \text{eV}$  для состояний  $\text{Mn}^{4+}$ . В нашем случае, расщепление дублета  $\text{Mn}2s$  составляет  $4.6 \text{eV}$  (рис. 2, *c*). Это подтверждает, что основная часть марганца в составе композита присутствует в виде  $\text{MnO}_2$ .

В диапазоне энергий связи  $300\text{--}280 \text{eV}$  (рис. 2, *d*) расположены линия  $\text{C}1s$  ( $\sim 285.0 \text{eV}$ ), а также дублетная линия  $\text{K}2p$  ( $298\text{--}291 \text{eV}$ ). Полная ширина на полувысоте (FWHM) линии  $\text{C}1s$  составляет  $2.46 \text{eV}$ , что значительно больше, по сравнению с этим значением в спектре исходных МУНТ ( $1.59 \text{eV}$ ), измеренном при аналогичных условиях [9]. Это говорит о значительном окислении внешних стенок углеродных нанотрубок и увеличении количества структурных дефектов в них в процессе формирования композита. По данным [15] максимум состояний, отвечающих  $sp^2$ -гибридизированному углероду, расположен на энергии связи  $\sim 284.5 \text{eV}$ . Диапазон энергий связи  $\sim 285 \text{eV}$  отвечает состояниям углерода с  $sp^3$ -гибридизацией валентных орбиталей ( $\text{C}\text{--}\text{C}(sp^3)$ ), а также состояниям атомов углерода, расположенных вблизи с кислородными группами, закрепленными на поверхности МУНТ ( $\text{C}^*\text{--}\text{C}(\text{O})$ ). Диапазоны энергий связи  $\sim 286.5$ ,  $\sim 288.5$  и  $\sim 289.5 \text{eV}$  отвечают состояниям углерода в составе  $\text{C}\text{--}\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{O}\text{--}\text{C}=\text{O}$  связей соответственно [16]. Как видно из результатов разложения спектра углерода (рис. 2, *d*), компоненты, отвечающие структурным дефектам, а также углероду в составе различных функциональных групп, имеют высокую интенсивность. Эти результаты позволяют говорить о возможном формировании химических связей между оксидом марганца и дефектной окисленной поверхностью МУНТ на интерфейсах композита.

На рис. 2, *e* представлен РФЭС-спектр линии  $\text{Ag}3d$ , который частично перекрывается с линией  $\text{K}2s$ . Основной максимум  $\text{Ag}3d_{5/2}$  хорошо аппроксимируется одним компонентом с максимумом на энергии связи



**Рис. 2.** РФЭС-спектры композита МУНТ|MnO<sub>x</sub>@AgO<sub>y</sub>: *a* — обзорный спектр (на вставке представлены результаты элементного анализа); *b* — Mn2p; *c* — Mn3s; *d* — C1s (перекрывание с K2p); *e* — Ag3d (перекрывание с K2s).



**Рис. 3.** РЭМ-изображения электродов: *a* — К (100%); *b* — СВ; *c* — К (90%) СВ (10%); *d* — К (80%) СВ (20%); *e* и *f* — К (70%) СВ (30%) при различном увеличении.

$\sim 368.0$  eV, что, согласно литературным данным, может соответствовать как металлическому серебру, так и оксиду серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  [17]. Однако, учитывая то, что синтез композита реализуется в окислительной среде, мы полагаем, что серебро в композите присутствует в виде оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

### 3.2. Анализ структуры и электрохимических характеристик электродов

На рис. 3, *a* представлено РЭМ-изображение электрода К (100%). Видно, что электрод имеет глобулярную структуру: наблюдаются пористые глобулы неправиль-

ной формы размером до нескольких  $\mu\text{m}$ , которые, по-видимому, являются агломератами переплетенных хаотично ориентированных МУНТ. Агломераты разделены пустотами размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Большая часть агломератов обладает пористой структурой, формируемой переплетенными углеродными нанотрубками, с размерами пор порядка нескольких десятков нанометров. В некоторых глобулах присутствуют более плотные непористые участки, которые, вероятно, являются частицами оксида марганца, либо скоплением МУНТ, покрытых массивными металлооксидными слоями. Структура электрода СВ представлена на рис. 3, *b*. В данном случае технический углерод формирует более плотную однородную среду, в

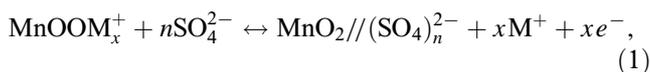
которой, по-видимому, присутствуют как макро- так и мезо- и микропоры.

В структуре электрода К (90%) СВ (10%) наблюдается наличие достаточно крупных участков, морфология которых характерна для электрода К (100%) (верхняя область рис. 3, *c*), а также участков с морфологией, характерной для электрода СВ (нижняя часть рис. 3, *c*). Однако, в данном случае, на участках, состоящих преимущественно из ТУ, присутствуют яркие контрастирующие области, которые, по-видимому, являются агломератами композита в объеме ТУ.

В электродах К (80%) СВ (20%) и К (70%) СВ (30%) (рис. 3, *d–f*) наблюдается достаточно равномерное распределение агломератов композита (светлые участки) в пористой матрице, сформированной техническим углеродом (темные участки). При этом серия изображений, полученных при больших увеличениях, позволяет говорить, что основная часть агломератов композита находится в объеме матрицы, сформированной техническим углеродом (рис. 3, *f*). Также хорошо видно (рис. 3, *d–e*), что уже при массовом содержании технического углерода 20% именно технический углерод формирует основной объем электрода.

### 3.3. Анализ электрохимических характеристик электродов

Для анализа механизмов накопления заряда в электродах на основе исследуемых материалов применялся метод ЦВА. Вольт-амперограммы электродов CNT и СВ обладают квазипрямоугольной формой, что является характерным для углеродных материалов, накапливающих заряд за счет формирования ДЭС [18]. Площади ЦВА-кривых данных электродов приблизительно равны, что указывает на близкие емкостные характеристики данных материалов. Небольшая несимметричность ЦВА-характеристик данных электродов, предположительно, обусловлена наличием кислородсодержащих функциональных групп в их составе [19]. ЦВА-характеристики электродов, имеющих в своем составе композит МУНТ[MnO<sub>x</sub>@AgO<sub>y</sub>], ограничивают заметно большие площади, что указывает на более высокую емкость электродов по сравнению с электродами CNT и СВ. Очевидно, что повышение емкости обеспечивается протеканием ОВР [20]:



где M<sup>+</sup> — катионы Na<sup>+</sup> из электролита, либо катионы K<sup>+</sup> (присутствующие в композите по данным ЭДА и РФЭС), а знак // — двойной электрический слой. Возможно также протекание ОВР с участием оксида серебра, присутствующего в композите. При этом вольт-амперограмма электрода К (100%) обладает эллипсоидной формой (рис. 4, *a*), что может быть обусловлено низкой электропроводностью материала (см. табл. 1). ЦВА-кривые для электродов, содержащих композит и

ТУ в разных массовых пропорциях, имеют квазипрямоугольную форму, что указывает на более высокую электропроводность, а также доступность поверхности электрода для ионов электролита. Вольт-амперограмма электрода К (90%) СВ (10%) во избежание наложения кривых не представлена на рис. 4, *a*, поскольку по форме и площади практически совпадает с ЦВА кривой электрода К (80%) СВ (20%).

Анализ емкостных характеристик электродов проводился методом гальваностатического заряда–разряда при различной плотности тока в диапазоне 0.1–1 А/г. Поскольку анализируемые электроды обладают псевдоемкостью (т.е. накапливают энергию за счет ОВР, которые являются достаточно медленными диффузионными процессами), то они могут не полностью заряжаться в режиме постоянного тока по достижении максимального потенциала (особенно при высоких значениях плотности тока). Поэтому, в настоящей работе определялись два значения удельной емкости — при разряде ячейки непосредственно после ее заряда в режиме постоянного тока (C<sub>s1</sub>), а также после дополнительного заряда электрода в потенциостатическом режиме в течение 300 с (C<sub>s2</sub>). Схема таких измерений представлена на рис. 4, *b* на примере зарядно-разрядной кривой электрода К (100%) при плотности тока 0.2 А/г. Видно, что время разряда t<sub>2</sub> после дополнительного заряда при постоянном напряжении больше времени разряда t<sub>1</sub>, произведенного сразу после заряда в режиме постоянного тока.

Представленные на рис. 4, *c* и *d* разрядные кривые показывают, что электроды, содержащие в своем составе и композит, и технический углерод, демонстрируют более длительное время разряда по сравнению с электродом, приготовленным только на основе композита. Рассчитанные по разрядным кривым емкостные характеристики анализируемых электродов представлены в табл. 3. Отметим, что удельная емкость (C<sub>s1</sub>) электрода на основе МУНТ ранее была измерена в аналогичных условиях [9] и составляла ~ 20–15 F/g в диапазоне плотности тока заряда/разряда 0.1–1 А/г. Как видно из табл. 3, электроды, содержащие смесь композита и ТУ в различных пропорциях, демонстрируют близкие значения удельной емкости (C<sub>s2</sub>) при плотности тока 0.1 А/г (~ 144–129 F/g). Удельная емкость электрода К (100%) при данной плотности тока на 30–40% ниже этих значений (~ 107 F/g). Максимальное значение удельной емкости при низкой плотности тока заряда/разряда демонстрирует электрод К (80%) СВ (20%).

С увеличением плотности тока заряда/разряда значения удельной емкости для всех электродов снижаются (табл. 3). Количественно данное снижение можно охарактеризовать, используя параметр R, представленный в табл. 3, который является отношением удельных емкостей (C<sub>s2</sub>), измеренных при плотностях тока 0.1 и 1 А/г. Видно, что электрод К (100%) сохраняет менее 20% емкости (C<sub>s2</sub>) при увеличении тока в 10 раз. Это, в первую очередь, может являться следствием недостаточной электропроводности материала и низкой

**Таблица 3.** Емкостные характеристики электродов с различным содержанием композита и технического углерода при изменении плотности тока заряда/разряда

Плотность тока, А/г	Значения удельных емкостей $C_{s1}$ и $C_{s2}$ для электродов, F/g									
	Электрод К (100%)		Электрод К (90%) СВ (10%)		Электрод К (80%) СВ (20%)		Электрод К (70%) СВ (30%)		Электрод СВ	
	$C_{s1}$	$C_{s2}$	$C_{s1}$	$C_{s2}$	$C_{s1}$	$C_{s2}$	$C_{s1}$	$C_{s2}$	$C_{s1}$	$C_{s2}$
0.1	96.4	107.3	135.9	141.8	135.0	144.3	129.3	134.7	20.1	20.2
0.2	57.0	80.5	116.7	131.5	122.0	139.1	117.2	129.4	19.2	19.4
0.3	40.1	66.4	105.8	126.3	123.0	130.5	106.3	122.6	18.4	18.7
0.4	34.5	57.3	95.0	120.6	100.2	126.0	87.9	120.1	16.9	17.8
0.5	23.6	51.5	84.3	114.6	93.8	112.6	84.4	117.2	15.1	16.5
1.0	2.25	20.8	31.5	75.4	44.3	90.2	43.8	87.8	12.3	15.4
*R, %	19.1		53.2		62.5		65.2		76.2	

Примечание. \*R — Отношение удельных емкостей ( $C_{s2}$ ), измеренных при плотностях тока 0.1 и 1 А/г.

доступности его поверхности для ионов электролита. На это также указывает значительный провал напряжения ( $\sim 350$  мВ), наблюдаемый при переходе из режима заряда в разряд для данного электрода (обозначен как  $\Delta U$  на рис. 4, *d*). Этот провал напряжения прямо пропорционален полному эквивалентному сопротивлению ячейки [21], которое в данном случае складывается из сопротивления материала электрода, электролита, а также сопротивления на границе „электрод–электролит“. Последнее, главным образом, определяется доступностью поверхности электрода для ионов электролита. Стоит также отметить существенное различие значений  $C_{s1}$  и  $C_{s2}$ , измеренных при плотности тока 1 А/г для электрода К (100%) (табл. 3), что связано с преимущественно псевдоемкостным механизмом накопления заряда за счет протекания ОВР.

Для электродов, содержащих композит и ТУ, с увеличением доли последнего в составе электрода наблюдается увеличение параметра  $R$  (табл. 3). Также с увеличением количества ТУ наблюдается снижение величины провала напряжения в начале разряда (рис. 4, *d*): для электрода К (90%) СВ (10%) данное значение составляет  $\sim 160$  мВ, а для электродов К (80%) СВ (20%) и К (70%) СВ (30%) —  $\sim 100$  мВ. По результатам четырехзондовых измерений (табл. 1) электроды с 10 и 20% mass. содержанием ТУ обладают близкими значениями удельной проводимости. Следовательно, увеличение доли ТУ с 10 до 20% mass. обеспечивает снижение эквивалентного сопротивления ячейки (прямо пропорционального провалу напряжения  $\Delta U$ ) именно за счет повышения доступности поверхности для ионов электролита.

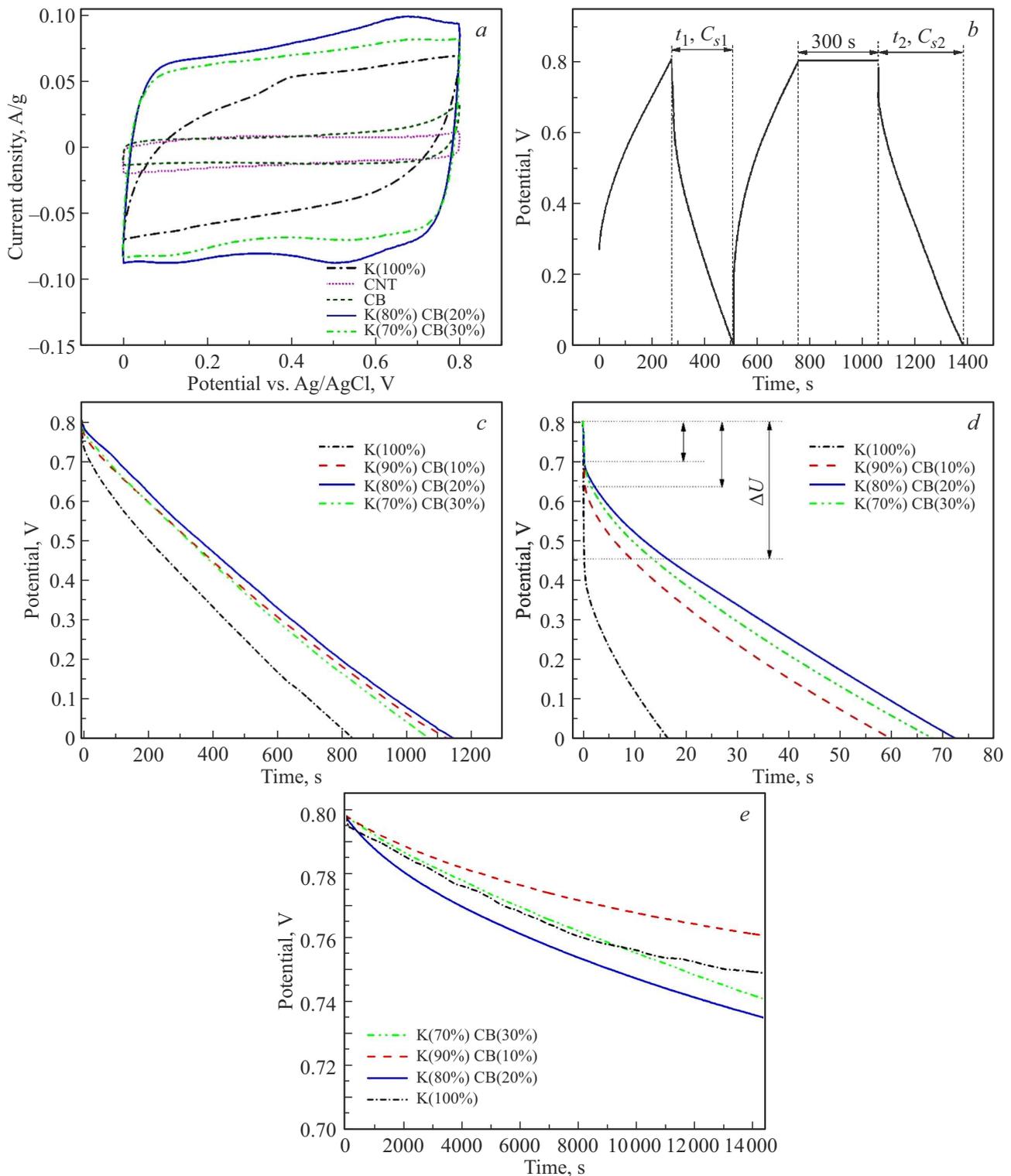
Совпадения значений  $\Delta U$  для электродов К (80%) СВ (20%) и К (70%) СВ (30%) (рис. 4 *d*) позволяет предполагать, что увеличение массовой доли ТУ с 20 до 30% не приводит к увеличению доступности поверхности для

ионов электролита, хотя и обеспечивает четырехкратное увеличение удельной проводимости (табл. 3).

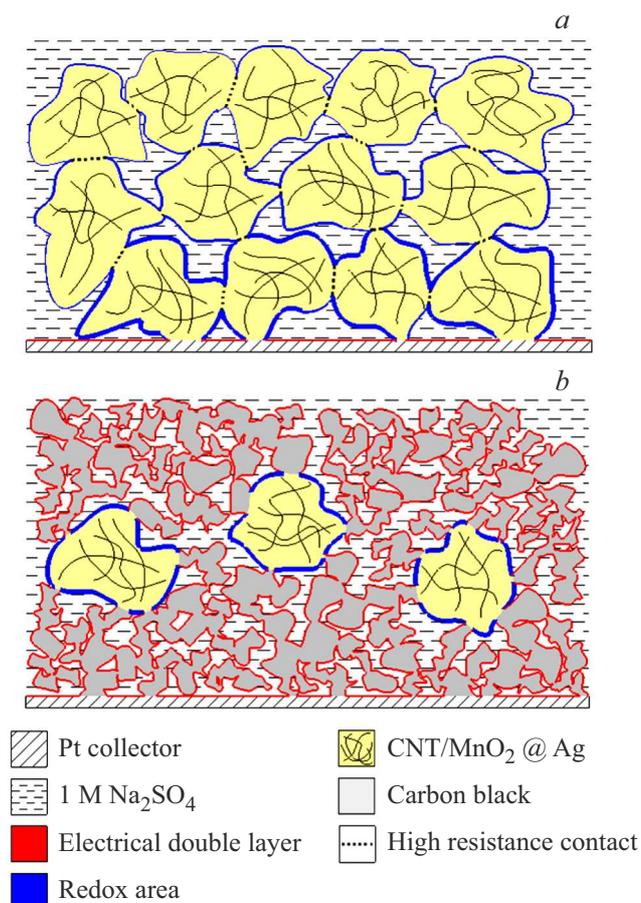
Из данных табл. 3 также видно, что при высокой плотности тока разряда (1 А/г) электроды К (80%) СВ (20%) и К (70%) СВ (30%) демонстрируют максимальные и практически совпадающие значения удельной емкости ( $C_{s2} \sim 90$  F/g). В данном случае можно заключить, что влияние четырехкратного увеличения удельной проводимости материала электрода на величину удельной емкости нивелируется снижением доли электрохимически активного компонента (композита) в составе электрода при увеличении массовой доли ТУ от 20 до 30%. При этом с экономической точки зрения увеличение доли ТУ является выгодным, поскольку это снижает стоимость материала.

На рис. 4, *e* представлены результаты анализа характеристик саморазряда электродов. Снижение напряжения в ячейке за 4 h для электродов, содержащих в своем составе композит, составляет  $\sim 40$ – $60$  мВ или  $\sim 5$ – $8\%$  от начального значения напряжения (0.8 В). Для электродов СВ и CNT снижение напряжения при анализе саморазряда (кривые на рисунках не представлены) составляет  $\sim 300$  мВ в течение всего 1 часа.

Полученные данные о морфологии, а также электрофизических и электрохимических характеристиках электродов указывают на синергетический эффект, возникающий за счет объединения свойств композита МУНТ|MnO<sub>x</sub>@AgO<sub>y</sub> и технического углерода, который проявляется в увеличении удельной емкости и стабильности емкостных характеристик при увеличении плотности тока разряда. Раскрыть суть данного эффекта можно, обратившись к рис. 5, на котором схематично представлен процесс заряда электродов на основе композита (рис. 5, *a*), а также смеси композита и высокодисперсного пористого ТУ (рис. 5, *b*). В случае электрода на основе композита накопление



**Рис. 4.** Электрохимические характеристики электродов. *a* — ЦВА характеристики электродов, измеренные при скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с; *b* — зарядно-разрядная кривая электрода K(100%) при плотности тока 0.2 А/г; *c* и *d* — разрядные кривые электродов при плотности тока 0.1 и 1 А/г соответственно, *e* — кривые саморазряда электродов с различным содержанием технического углерода. (Характеристики, представленные на рис. 4, *c–e* измерены после дополнительного заряда в потенциостатическом режиме).



**Рис. 5.** Схематическое изображение процесса заряда в электродах на основе композита  $\text{МУНТ}|\text{MnO}_x|\text{@AgO}_y$ , а также смеси композита и технического угля.

заряда происходит преимущественно за счет протекания ОВР. По данным РЭМ электрод на основе композита представлен совокупностью микрометровых агломератов, состоящих из МУНТ и оксидов марганца и серебра, которые соединены между собой лишь на некоторых участках с достаточно высоким контактным сопротивлением. В результате этого в процессе заряда (при подачи положительного потенциала на платиновый токосъемник) активно заряжается лишь слой материала, расположенный вблизи токосъемника, а значение потенциала более верхних слоев снижается из-за падения напряжения на высокоомных участках; следовательно, падает интенсивность протекания ОВР. В случае комбинированного электрода, состоящего из смеси композита и высокодисперсного ТУ, агломераты композита распределяются в достаточно плотной матрице ТУ с высокой электропроводностью и одновременно высокой пористостью, обеспечивающей хорошую проницаемость для электролита. Таким образом, в „комбинированном“ электроде в процессе заряда снижение потенциала при удалении от токосъемника будет менее значительным, что, в свою очередь, обеспечивает более „эффективное“ протекание ОВР на поверхности агломератов композита,

распределенных в матрице ТУ. Морфология „комбинированного“ электрода может также обеспечивать увеличение площади контакта активного компонента (агломератов композита) с электролитом.

#### 4. Заключение

С применением РЭМ, ЭДА, РФЭС, ЦВА, а также метода гальваностатического заряда-разряда исследована структура и электрохимические характеристики композита  $\text{МУНТ}|\text{MnO}_x|\text{@AgO}_y$ , полученного путем экспозиции МУНТ в водном растворе перманганата калия с добавлением нитрата серебра (I). Методом РФЭС показано, что полученный композит имеет достаточно высокую массовую загрузку марганцем ( $\sim 12 \text{ at.}\%$ ), который присутствует преимущественно в виде оксида  $\text{MnO}_2$ . Серебро в составе композита присутствует в виде оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , обладающего более высокой электропроводностью по сравнению с оксидом марганца. Концентрация серебра в составе композита по данным РФЭС составляет менее  $1 \text{ at.}\%$ . Сформированный композит был исследован в качестве электродного материала для суперконденсаторов с водным электролитом ( $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ). Анализ электрохимических характеристик показал, что композит обладает высокой электрохимической активностью за счет протекания ОВР. Однако вследствие недостаточной электропроводности и особенностей морфологии удельная емкость электрода на основе композита снижается более чем на  $80\%$  (с  $\sim 107$  до  $20 \text{ F/g}$ ) при увеличении плотности тока разряда с  $0.1$  до  $1.0 \text{ A/g}$ . Комбинирование композита с высокодисперсным коммерческим ТУ (Printex XE2-B) в различных массовых соотношениях позволяет получить электроды с более оптимальными емкостными характеристиками. Значения удельной емкости комбинированных электродов, измеренные методом гальваностатического заряда-разряда, составляют  $\sim 145\text{--}130 \text{ F/g}$  при плотности тока  $0.1 \text{ A/g}$ . Снижение удельной емкости при увеличении плотности тока разряда до  $1.0 \text{ A/g}$  составляет от  $\sim 47\text{--}35\%$  в зависимости от содержания ТУ в составе электрода. Скорость саморазряда комбинированных электродов составляет  $\sim 40\text{--}60 \text{ mV}$  за  $4 \text{ h}$  при измерениях в трехэлектродной ячейке. Анализ морфологии и электрофизических характеристик показал, что наилучшие емкостные характеристики комбинированных электродов обусловлены более высокой электропроводностью, а также морфологией электродов, обеспечивающей более эффективное накопление заряда за счет протекания окислительно-восстановительных реакций. Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке новых эффективных электродных материалов для суперконденсаторов.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-22-10030,

<https://rscf.ru/project/23-22-10030/>. Часть работы по исследованию структуры композита методом РЭМ выполнена в рамках государственного задания Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (номер гос. регистрации проекта 121021600004-7). В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

### Список литературы

- [1] J. Wang, F. Kang, B. Wei. *Prog. Mater. Sci.* **74**, 51 (2015).
- [2] M.E. Sahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich. *Energies* **15**, 674 (2022).
- [3] A.G. Olabi, Q. Abbas, M.A. Abdelkareem, A.H. Alami, M. Mirzaeian, E.T. Sayed. *Batteries* **9**, 1, 19 (2023).
- [4] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.-K. Han, D.P. Dubal. *Small* **16**, 37, 2002806 (2020).
- [5] Q.-Z. Zhang, D. Zhang, Z.-C. Miao, X.-L. Zhang, S.-L. Chou. *Small* **14**, 24, 1702883 (2018).
- [6] N. Nagarajan, H. Humadi, I. Zhitomirsky. *Electrochim. Acta* **51**, 3039 (2006).
- [7] J.H. Kim, C. Choi, J.M. Lee, M.J. Andrade, R.H. Baughman, S.J. Kim. *Sci. Rep.* **8**, 13309 (2018).
- [8] V. Gaubert, H. Gidik, N. Bodart, V. Koncar. *Sensors* **20**, 6, 1739 (2020).
- [9] С.Н. Несов, Ю.А. Стенькин, П.М. Корусенко, В.В. Болотов, С.А. Матюшенко. *ФТТ* **65**, 8, 1440 (2023).
- [10] S.W. Zhang, G. Chen. *Energy Mater.* **3**, 186 (2013).
- [11] A. Mukherji, L. Wang, J. Zou, G.J. Auchterlonie, G.Q. Max Lu. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2011 (2008).
- [12] A. Natoli, B.I. Arias-Serrano, E. Rodríguez-Castellón, A. Zurawska, J.R. Frade, A.A. Yaremchenko. *Materials* **14**, 641 (2021).
- [13] N. Yu, H. Yin, W. Zhang, Y. Liu, Z. Tang, M.-Q. Zhu. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501458 (2016).
- [14] R.R. Unocic, L. Baggetto, G.M. Veith, J.A. Aguiar, K.A. Unocic, R.L. Sacci, N.J. Dudney, K.L. More. *Chem. Commun.* **51**, 91, 16377 (2015).
- [15] V.V. Shunaev, N.G. Bobenko, P.M. Korusenko, V.E. Egorushkin, O.E. Glukhova. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 1296 (2023)
- [16] V.I. Sysoev, A.V. Okotrub, A.V. Gusel'nikov, D.A. Smirnov, L.G. Bulusheva. *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700267 (2018).
- [17] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. (<https://srdata.nist.gov/xps/>).
- [18] L. Yu, George Z. Chen. *Electrochem. Energy Rev.* **3**, 271 (2020).
- [19] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, A.A. Iurchenkova, E.O. Fedorovskaya, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, D.A. Smirnov, A.S. Vinogradov. *Nanomaterials* **11**, 9, 2163 (2021).
- [20] D.G. Gromadskyi, *J. Chem. Sci.* **128**, 6 (2016).
- [21] R. Vicentini, L.M. Da Silva, E.P. Cecilio Junior, T.A. Alves, W.G. Nunes, H. Zanin. *Molecules* **24**, 1452 (2019).

Редактор Д.В. Жуманов