

08,10

Структура и электрохимические характеристики допированных серебром композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида K_xMnO_2

© С.Н. Несов¹, И.А. Лобов¹, С.А. Матюшенко¹, Е.В. Князев¹, В.В. Болотов¹, Е.С. Земсков¹,
Е.В. Жижин², А.В. Королева², Е.А. Григорьев²

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 июня 2025 г.

В окончательной редакции 2 июня 2025 г.

Принята к публикации 17 июня 2025 г.

Исследованы механизмы формирования композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида K_xMnO_2 , допированного серебром, получаемых обработкой МУНТ в водном растворе $KMnO_4$ с добавлением $AgNO_3$. Проведен анализ кристаллической структуры и химического состояния композитов, полученных при различном времени синтеза. Показано, что при малом времени синтеза на поверхности МУНТ преимущественно формируется дефектный оксид MnO_{2-x} , который в случае допирования содержит дополнительно двойные оксиды Ag_xMnO_2 . При увеличении времени синтеза формируются композиты, содержащие преимущественно слоистый оксид K_xMnO_2 , который в случае допирования содержит оксиды Ag_xMnO_2 и наночастицы оксида $Ag_{2-x}O$. Анализ электрохимических характеристик показал, что допирование композита обеспечивает увеличение удельной емкости до ~ 201 F/g при плотности тока разряда 0.1 A/g против 148 F/g для недопированного композита.

Ключевые слова: суперконденсаторы, электродные материалы, слоистый оксид марганца, окислительно-восстановительные реакции.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60949.154-25

1. Введение

Слоистый оксид K_xMnO_2 благодаря широким межплоскостным расстояниям (до 0.7 nm) является перспективным материалом для применения в качестве электродного материала в гибридных суперконденсаторах, а также натрий- и калий-ионных аккумуляторах [1–3]. Широкие межатомные каналы K_xMnO_2 способствуют легкой и обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов (Na, K, Li) из электролита, что обеспечивает высокую и стабильную электрическую емкость. Однако недостаточная электропроводность оксида K_xMnO_2 [4,5] существенно ограничивает его разрядные характеристики.

Решением проблемы низкой электропроводности является создание композитов на основе K_xMnO_2 и углеродных материалов с высокими значениями проводимости и удельной площади поверхности (технический углерод, активированный уголь, графен, углеродные нанотрубки и др.) [3,5,6]. Формирование композитов с использованием наноструктурированных углеродных материалов обеспечивает возможность получения нанокристаллического оксида K_xMnO_2 , который вследствие увеличения площади активной поверхности может обладать повышенными электрохимическими характеристиками.

Повысить электропроводность оксида K_xMnO_2 можно также путем допирования металлами и электропроводными оксидами металлов [7,8]. При этом допирование может оптимизировать другие характеристики материалов, например, их морфологию, циклическую стабильность, электрохимическую активность, а также повлиять на адгезию оксида K_xMnO_2 к поверхности углеродного компонента [9–11].

Для осаждения наночастиц либо слоев металлов/оксидов металлов на поверхность наноструктурированного углерода часто применяются жидкостные химические методы [12], так как они являются доступными и могут быть масштабированы до объемов серийного производства. Однако формирование композитных материалов (особенно наноструктурированных) — сложный процесс, требующий контроля параметров для воспроизводимого получения материалов со стабильными характеристиками.

В настоящей работе исследована структура и электрохимические характеристики допированных серебром композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида K_xMnO_2 . Данные композиты были сформированы путем жидкостного осаждения оксидов на поверхность МУНТ из водного раствора $KMnO_4$ с добавлением $AgNO_3$. Одной из главных целей работы являлось определение кинетики формиро-

вания структуры и химического состава композитов в зависимости от времени синтеза. Наиболее желательной структурой композита являются МУНТ, покрытые сплошным слоем оксида K_xMnO_2 , обладающего толщиной наномасштабных размеров (единицы или десятки нанометров). При этом электрохимическая активность композита будет определяться состоянием поверхностного слоя оксида K_xMnO_2 , химический состав которого можно изучить, применяя поверхностно-чувствительные методы анализа, такие, например, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Известно, что структура и химическое состояние оксида вблизи интерфейса „поверхность МУНТ-оксид металла“ в значительной степени определяет процессы транспорта зарядов. Поэтому в работе исследуются композиты, полученные при малом времени синтеза с целью выявления особенностей химического состояния металлоксидного компонента вблизи интерфейсного слоя. Очевидно, что механизм формирования структуры композитов должен изменяться с увеличением времени синтеза, так как изначально раствор взаимодействует непосредственно с поверхностью МУНТ. По мере увеличения количества оксида марганца на поверхности МУНТ раствор будет взаимодействовать уже преимущественно со слоем сформированного оксида. Изучение этих аспектов поможет сделать выбор режимов формирования электродных материалов для достижения комплекса необходимых электрохимических характеристик.

2. Эксперимент

2.1. Формирование композитов

В работе использовались МУНТ диаметром $\sim 7-10$ nm (МУНТ-1, Институт катализа СО РАН, Новосибирск) [13]. Для повышения гидрофильности МУНТ обрабатывались в 30% HNO_3 в течение 0.5 h с последующей промывкой в дистиллированной воде. С целью разделения жгутов и агломератов МУНТ проводилась их обработка ультразвуком в дистиллированной воде в течение 1 h. Затем водная суспензия МУНТ нагревалась до $60^\circ C$ при постоянном перемешивании со скоростью 25 s^{-1} на магнитной мешалке. Перед началом синтеза отдельно готовились водные растворы $KMnO_4$ и $AgNO_3$, которые также нагревались до $60^\circ C$ и добавлялись к суспензии МУНТ. Температура реакционного раствора ($60^\circ C$) и скорость его перемешивания (25 s^{-1}) были постоянными на всем протяжении синтеза. Количественные соотношения прекурсоров, время синтеза и условные обозначения композитов приведены в табл. 1. Полученные композиты многократно промывались дистиллированной водой и высушивались при 1 Pa и $80^\circ C$ в течение 6 h.

2.2. Анализ структуры и химического состояния композитов

Анализ кристаллической структуры композитов проводился методом просвечивающей электронной микро-

Таблица 1. Условия синтеза композитов и их условные обозначения

Условное обозначение композита	Время синтеза, h	МУНТ, g	$KMnO_4$, g	$AgNO_3$, g
C_Mn_1	0.5	0.30	3.0	—
C_Mn_2	6.0			—
C_MnAg_1	0.5			0.15
C_MnAg_2	6.0			0.15

скопии (ПЭМ) с использованием электронных микроскопов JEM-2100 („JEOL“, Япония) (оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН), а также Zeiss Libra 200 FE („Carl Zeiss“, Германия) (оборудование Междисциплинарного ресурсного центра „Нанотехнологии“ Санкт-Петербургского государственного университета). Микрофотографии были получены в светлопольном режиме при значении ускоряющего напряжения 200 kV. Значения максимального разрешения по линиям для данных микроскопов составляют 0.14–0.12 nm.

Анализ химического состояния образцов методом РФЭС проводился в Ресурсном центре „Физические методы исследования поверхности“ Санкт-Петербургского государственного университета с использованием фотоэлектронного спектрометра „Escalab 250Xi“ с излучением $Al-K\alpha$ (энергия фотонов 1486.6 eV). Спектры РФЭС регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания при значении 100 eV для обзорных спектров (шаг по энергии 1.0 eV) и 50 eV для спектров остовных уровней элементов (шаг по энергии 0.1 eV) при комнатной температуре и сверхвысоком вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Pa) в камере анализа. Для снятия заряда образца использовалась комбинированная система ионно-электронной компенсации заряда. Диаметр рентгеновского пятна на поверхности образца составлял $\sim 650\text{ }\mu\text{m}$, толщина анализируемого слоя $\sim 3-5$ nm.

2.3. Анализ электрохимических характеристик

Электроды для электрохимических измерений изготавливались путём смешивания синтезированного композита и поливинилиденфторида в пропорции 9:1 по массе в 1-метил-2-пирролидоне. Полученная вязкая масса прокатывалась для формирования тонких листов, из которых вырезались пластинки размером $10 \times 5 \times 0.3$ mm.

Электрохимические исследования проводились в трехэлектродной ячейке с платиновым противоелектродом и $Ag/AgCl$ электродом сравнения. В качестве электролита использовался 1M раствор Na_2SO_4 . Все измерения проводились на воздухе при температуре равной $20^\circ C$. Для оценки окислительно-восстановительных реакций (ОВР) электроды исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в окне потенциала от 0

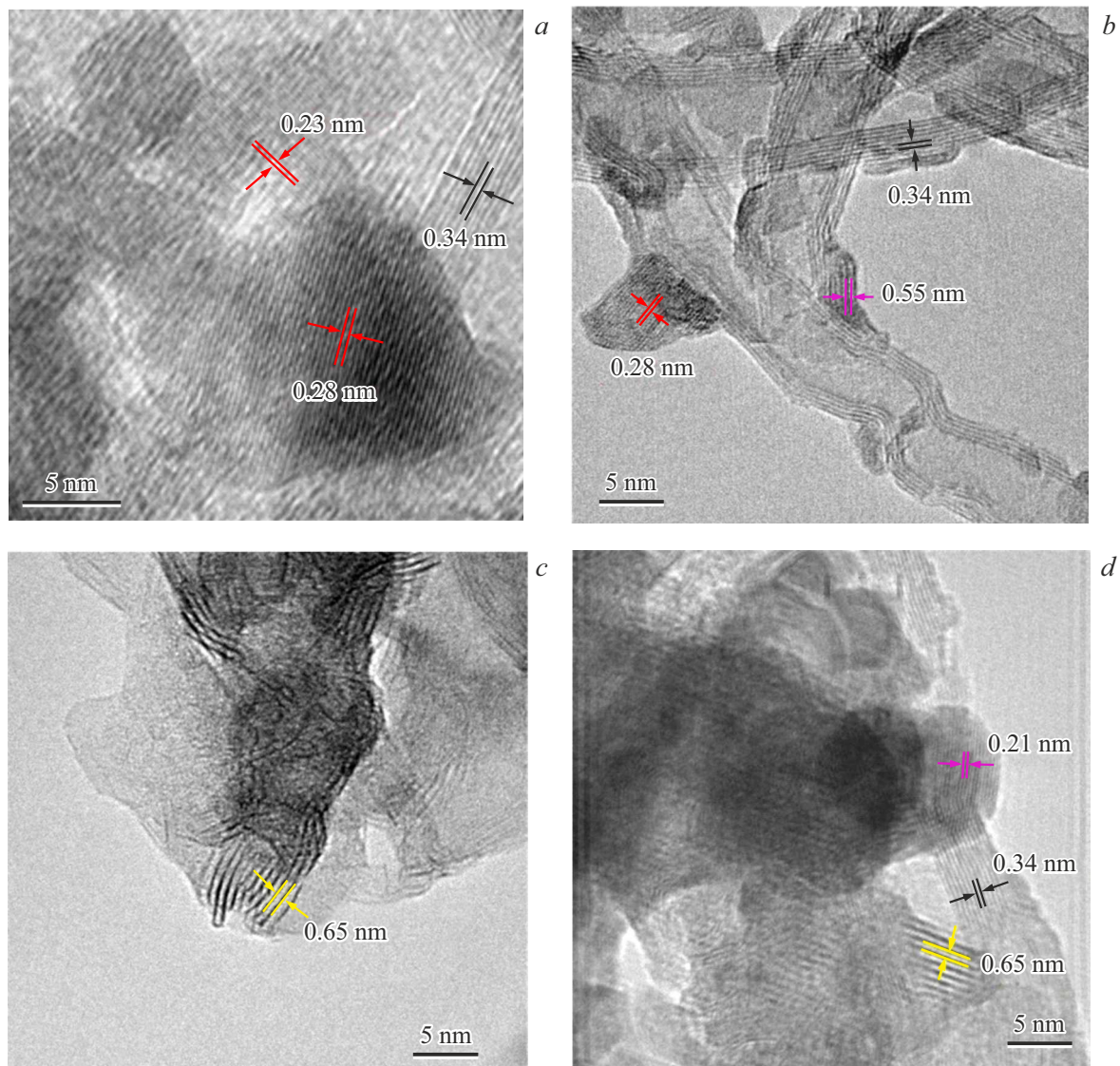


Рис. 1. ПЭМ изображения композитов: *a* — C_Mn_1; *b* — C_MnAg_1; *c* — C_Mn_2; *d* — C_MnAg_2.

до 0.8 V относительно Ag/AgCl. Величина удельной емкости электродов вычислялась из зависимостей гальваностатического заряда/разряда методом преобразования энергии на разрядном участке [14] при плотностях тока от 0.1 до 2.0 A/g. При этом после достижения максимального потенциала 0.8 V при заряде электрод дополнительно заряжался в течение 5 min в потенциостатическом режиме (режим заряда „постоянный ток/постоянное напряжение“). При расчете удельной емкости учитывалась только масса активного материала (композита) в составе электрода (90% от общей массы электрода).

3. Результаты и обсуждение

На ПЭМ изображениях композита C_Mn_1 на поверхности МУНТ наблюдаются наночастицы, обладающие упорядоченной кристаллической структурой, в которой,

по данным быстрого преобразования Фурье (FFT — Fast Fourier Transform), значение межплоскостного расстояния составляет 0.23–0.28 nm (рис. 1, *a*). Это соответствует одному из значений межплоскостных расстояний, характерных для оксида β -MnO₂ [15]. Значения межплоскостных расстояний в стенках МУНТ составляют 0.34–0.35 nm.

На ПЭМ изображениях композита C_MnAg_1 наблюдается заметно большее количество частиц оксида металла на поверхности МУНТ в виде аморфных и кристаллических включений (рис. 1, *b*). Анализ методом FFT показал наличие частиц с межплоскостными расстояниями, характерными для MnO₂ (0.23–0.28 nm) и Ag_xMnO₂ (0.55 nm) [16].

На ПЭМ изображениях композита C_Mn_2 на поверхности МУНТ наблюдаются хаотично ориентированные нанокристаллиты оксида марганца (рис. 1, *c*). Основная

Таблица 2. Результаты количественного элементного анализа композитов по данным РФЭС

	Концентрация, at.%								Δ Mn3s, eV	μ (Mn)
	C	O	Mn	K	Ag	O/Mn	K/Mn	Ag/Mn		
C_Mn_1	86.9	9.8	3.4	0.05	—	2.88	0.01	—	4.58	3.85
C_MnAg_1	82.7	11.6	4.9	0.05	0.8	2.37	0.01	0.16	4.78	3.60
C_Mn_2	38.8	37.3	19.8	4.1	—	1.88	0.21	—	4.75	3.64
C_MnAg_2	45.0	33.4	17.8	2.8	1.1	1.87	0.16	0.06	4.93	3.41

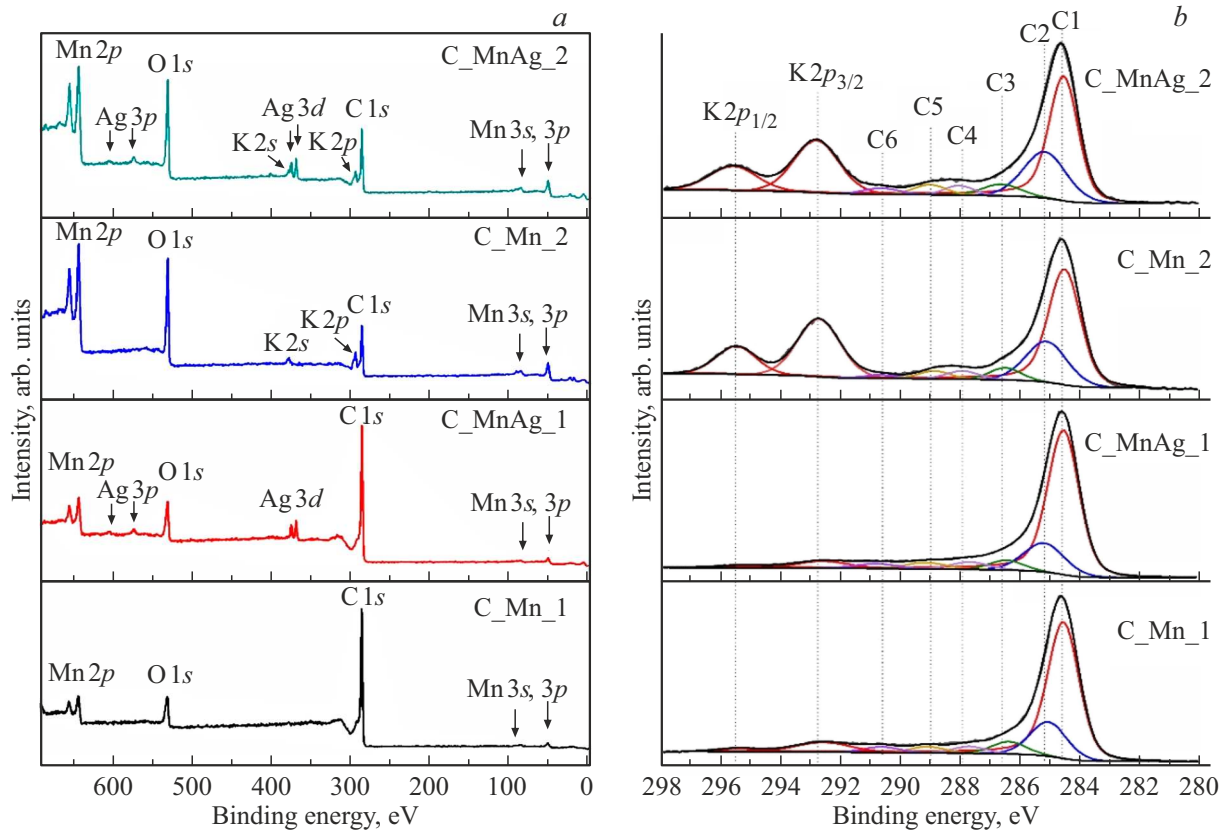


Рис. 2. РФЭС спектры исходных и допированных композитов, полученных при различном времени синтеза: *a* — обзорные спектры; *b* — C1s; *c* — Mn3s; *d* — O1s; *e* — Ag3d.

часть кристаллитов в одном из направлений имеет размеры порядка единиц nm и состоит из нескольких атомных слоев. На отдельных участках данные кристаллиты полностью покрывают поверхность МУНТ, образуя слой толщиной до ~ 15 nm. Анализ значений межплоскостных расстояний методом FFT показывает, что они лежат в диапазоне 0.63–0.65 nm, что может соответствовать оксиду δ -MnO₂ или оксиду K_xMnO₂ [5,17,18]. Включения аморфного оксида марганца в данном композите встречаются достаточно редко и на большинстве ПЭМ изображений практически отсутствуют.

На ПЭМ изображениях композита C_MnAg_2 (рис. 1, *d*) на поверхности МУНТ также присутствуют хаотично ориентированные нанокристаллиты K_xMnO₂ (значения $d \sim 0.63$ –0.65 nm), однако содержа-

ние аморфных включений заметно выше по сравнению с композитом C_Mn_2. Также в композите присутствуют более плотные равномерно распределенные наночастицы сфероподобной формы, диаметр которых составляет ~ 1 –15 nm. По данным FFT частицы обладают кристаллической структурой, в которой значения межплоскостных расстояний составляют 0.20–0.22 nm, что может отвечать либо металлическому Ag, либо оксиду Ag_{2-x}O (ICDD PCPDFWIN V.2.2 #87-0720, #76-1393).

На рис. 2, *a* представлены обзорные РФЭС-спектры исследуемых композитов. Количественные результаты элементного анализа, проведенного по обзорным спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности, представлены в табл. 2. Примечательным является факт наличия достаточно ин-

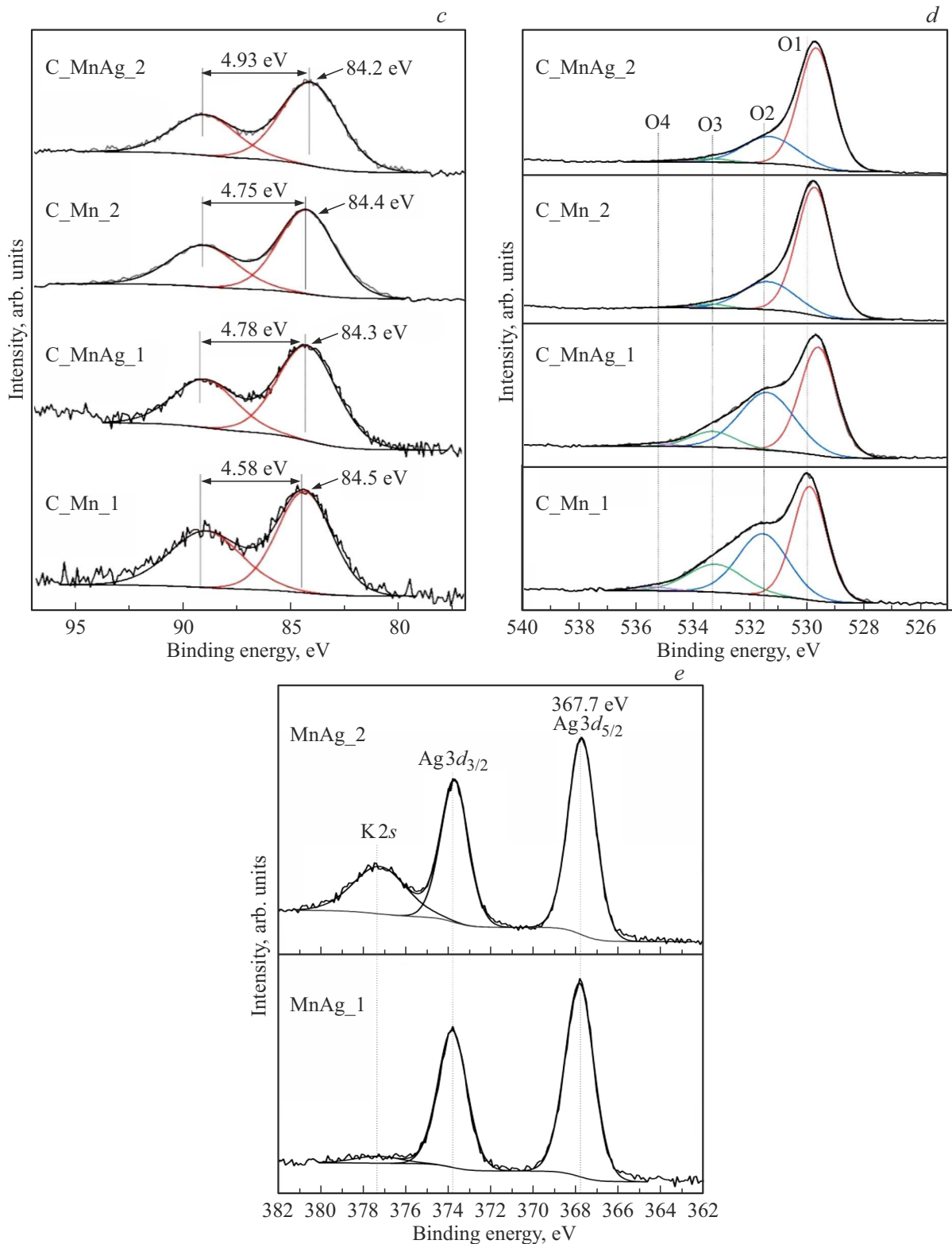


Рис. 2 (продолжение).

тенсивных линий калия ($K2s$, $2p$) в РФЭС спектрах исходного и допированного композитов, полученных при более длительном времени формирования (C_Mn_2 и C_MnAg_2), и крайне низкая интенсивность линий $K2s$

и $2p$ в обзорных спектрах композитов, сформированных за более короткое время (C_Mn_1 и C_MnAg_1) (рис. 2, а). Наличие небольшого количества калия в последних достоверно подтверждается только при ана-

лизе спектров остовных линий $C1s$ (рис. 2, *b*), а для композита C_MnAg_1 — спектра линии $Ag3d$ (рис. 2, *e*), энергетические диапазоны которых частично перекрываются с линиями калия $K2p$ и $2s$.

Сравнивая результаты количественного РФЭС анализа для композитов, сформированных при меньшем времени синтеза (C_Mn_1 и C_MnAg_1), можно отметить заметно более высокую концентрацию марганца (примерно на 50% больше) в допированном композите (табл. 2). Этот результат хорошо согласуется с результатами ПЭМ анализа данных композитов. Для обоих указанных композитов наблюдается достаточно высокое отношение концентраций O/Mn , свидетельствующее об окислении поверхности МУНТ. При этом поверхность МУНТ в допированном композите окисляется менее значительно (табл. 2).

Значения O/Mn для композитов, полученных при более длительном времени синтеза (C_Mn_2 и C_MnAg_2), близки и составляют ~ 1.9 . Данные ПЭМ, а также наличие в этих композитах калия, свидетельствуют о формировании двойного оксида K_xMnO_2 .

Сравнение результатов количественного анализа для допированных композитов, сформированных при различном времени синтеза (C_MnAg_1 и C_MnAg_2), показывает, что относительное содержание серебра снижается по мере увеличения времени формирования композита — отношение концентраций Ag/Mn для указанных композитов различается более чем в 2 раза (табл. 2). Можно предположить, что в композите C_MnAg_2 максимальная степень допирования серебром наблюдается вблизи интерфейса „поверхность МУНТ-оксид металла“.

Отметим, что низкая концентрация калия в композитах C_Mn_1 и C_MnAg_1 (табл. 2) хорошо согласуется с данными ПЭМ, которые показали наличие только кристаллитов MnO_2 в первом из указанных композитов. Для допированного композита (C_MnAg_1) наличие кристаллитов с межплоскостными расстояниями ~ 0.55 nm (рис. 1, *b*) может говорить в пользу возможного формирования соединений Ag_xMnO_2 .

Энергетический диапазон фотоэлектронной линии $C1s$ перекрывается с диапазоном $K2p$ (рис. 2, *b*). РФЭС $C1s$ спектры композитов были аппроксимированы набором из 6 компонентов, отвечающих углероду в различном химическом окружении: $C1$ — sp^2 -углерод (каркас МУНТ); $C2$ — дефекты в стенках МУНТ, а также атомы углерода, расположенные вблизи закрепленных на поверхности МУНТ кислородных групп; $C3$, $C4$, $C5$ — углерод в составе $C-O$, $C=O$, $COOH$, соответственно; компонент $C6$ — углерод в составе карбонатных комплексов [19–21]. В высокоэнергетической области спектра (энергии связи 293–296 eV) композитов, полученных при более длительном времени синтеза (C_Mn_2 и C_MnAg_2), наблюдаются интенсивные линии дублета $K2p$, тогда как в спектрах композитов, полученных при меньшем времени синтеза, интенсивность линий калия едва превышает уровень фона. Анализ спектров

композитов показывает, что увеличение времени формирования композитов приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ, при этом максимальное относительное увеличение интенсивности наблюдается для компонентов, отвечающих углероду в составе $C=O$ - и $COOH$ -групп (рис. 2, *b*). Ранее было показано [22], что оксиды металлов сорбируются на поверхности МУНТ, как правило, при участии функциональных групп с двойной $C=O$ связью.

Для анализа химического состояния марганца использовались РФЭС спектры $Mn3s$ (рис. 2, *c*). Известно [5,23–25], что энергетическое расстояние между максимумами дублета $Mn3s$ определяется зарядовым состоянием марганца. В работе [25] предложена эмпирическая формула для определения зарядового состояния марганца (μ) с использованием энергетического зазора $\Delta Mn3s$:

$$\mu(Mn) = 9.67 - 1.27 \cdot \Delta Mn3s. \quad (1)$$

Значение $\mu = 3.85$ для композита C_Mn_1 (табл. 2) в совокупности с результатами количественного анализа, показавшего низкое содержание калия в композите, позволяет говорить о наличии оксида $Mn(IV)$ с небольшим дефицитом кислорода (MnO_{2-x}). Композит C_MnAg_1 также практически не содержит калия, однако значение $\mu = 3.60$ в данном случае значительно ниже (табл. 2). Можно предположить, что снижение зарядового состояния марганца обусловлено формированием двойных оксидных соединений (Ag_xMnO_2), в которых ион серебра может частично экранировать отрицательный заряд кислорода. Низкое значение $\mu = 3.64$ для композита C_Mn_2 в совокупности с высокой концентрацией калия указывает на наличие оксида K_xMnO_2 . Это полностью согласуется с данными ПЭМ. Еще более низкое значение $\mu = 3.41$ для композита C_MnAg_2 может быть обусловлено совокупностью факторов: формированием оксида K_xMnO_2 , а также влиянием присутствующего серебра (формированием соединений Ag_xMnO_2).

РФЭС $O1s$ спектры были аппроксимированы с использованием набора из 4-х компонентов (рис. 2, *d*), отвечающих кислороду: в химической связи с металлами ($O1$), в составе двойных $C=O$ и одинарных $C-O$ связей ($O2$ и $O3$, соответственно), а также кислороду в составе адсорбированной воды ($O4$) [5,21,26]. Наблюдается заметный сдвиг положения максимума $O1$ в спектрах композитов C_MnAg_1 , C_Mn_2 и C_MnAg_2 , которые содержат серебро и/или калий, относительно спектра композита C_Mn_1 , в котором оксид марганца практически не содержит примесных атомов. Наиболее примечательным является факт отрицательного сдвига максимума компонента $O1$ в спектре композита C_MnAg_1 , содержащего серебро и практически не содержащего калия. Это указывает на возможное формирование оксидов Ag_xMnO_2 . Из анализа спектров кислорода также следует, что окисление МУНТ при формировании композитов происходит преимущественно за счет образования $C=O$ -связей (компонент $O2$), что согласуется с анализом $C1s$

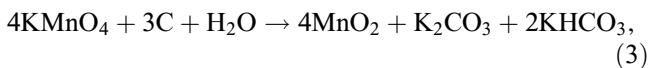
спектров. Кроме того, подтверждается более сильное окисление поверхности МУНТ для композита C_Mn_1 по сравнению с композитом C_MnAg_1 — относительная интегральная интенсивность компонента О1 для данных композитов составляют 44 и 50% соответственно.

Положение основного максимума в РФЭС спектрах $Ag3d$ совпадает для композитов C_MnAg_1 и C_MnAg_2 (рис. 2, *e*) и составляет 367.8 eV, что, согласно [27], может отвечать оксиду Ag_2O .

Полученные результаты о структуре и химическом состоянии исследуемых композитов показывают, что по мере увеличения времени синтеза, по-видимому, происходит изменение механизма разложения перманганата калия. Установлено, что при малом времени синтеза (независимо от наличия $AgNO_3$) на поверхности МУНТ формируется оксид марганца, который практически не содержит калия в своем составе. Дополнительно результаты РФЭС и ПЭМ указывают, что при допировании композита серебром вероятным является формирование оксидов Ag_xMnO_2 . Установлено, что допирование приводит к увеличению концентрации марганца, а также способствует меньшему окислению поверхности углеродных нанотрубок.

В недопированном композите, полученном при длительном времени синтеза (C_Mn_2), марганец присутствует преимущественно в виде кристаллического оксида K_xMnO_2 . В композите, допированном Ag (C_MnAg_2), серебро присутствует как в виде наночастиц дефектного оксида $Ag(I)$, так и в виде оксидов Ag_xMnO_2 . По-видимому, последний факт приводит к снижению степени кристалличности металлоксидного компонента, что видно на ПЭМ изображениях.

Полученные результаты позволяют предполагать следующие механизмы формирования композитов. Изначально процесс разложения перманганата калия может протекать с участием атомов углерода на поверхности МУНТ по реакциям (2)–(3), либо также без участия углерода по реакции (4):



Во всех реакциях (2)–(4) калий образует растворимые соединения и переходит в раствор. Вероятно, вследствие этого в композитах, полученных при малом времени синтеза, на поверхности МУНТ присутствует оксид марганца, практически не допированный калием. Отметим также, что реакции (2)–(3) должны приводить к формированию дефектов графеновой структуры внешних слоев МУНТ с последующим окислением, что было обнаружено по данным РФЭС.

В случае формирования допированного Ag композита может также протекать реакция ионного обмена с образованием манганата серебра:



Далее сформированный манганат серебра, по-видимому, восстанавливается до соединений Ag_xMnO_2 , так как по данным РФЭС марганец в составе композита обладает зарядовым состоянием между 3^+ и 4^+ . Кроме того, формирование Ag_xMnO_2 может протекать за счет реакции между образованным оксидом марганца (по реакциям (2)–(4)) и ионами серебра:

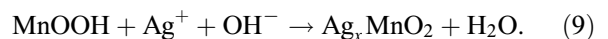
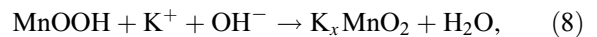


Формирование малорастворимых соединений Ag_xMnO_2 может обеспечивать увеличение концентрации марганца, а также общего количества металлоксидных наночастиц на поверхности МУНТ в композите C_MnAg_1 по сравнению с композитом C_Mn_1 (рис. 1, *a* и *b*, табл. 2). Эти частицы закрывают поверхность МУНТ от взаимодействия с окислительной средой реакционного раствора (в первую очередь, ионами $(MnO_4)^-$), что, по данным РФЭС, обеспечивает менее значительное окисление поверхности МУНТ в допированном композите.

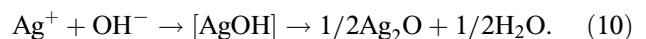
Формирование слоистого оксида K_xMnO_2 , исходя из данных ПЭМ и РФЭС, наблюдается только для композитов с увеличенным временем синтеза. Следовательно, можно предположить, что процесс формирования K_xMnO_2 „активизируется“ при достижении определенных условий. Мы полагаем, что формирование K_xMnO_2 протекает по следующей схеме. С увеличением количества диоксида марганца на поверхности МУНТ разложение перманганата калия происходит преимущественно без участия углерода (по реакции (4)). Это приводит к увеличению уровня pH раствора за счет повышения концентрации ионов $(OH)^-$. В этих условиях гидратированный оксид MnO_2 частично восстанавливается:



Сформированный метагидроксид марганца при высокой концентрации ионов $(OH)^-$ взаимодействует с ионами калия и серебра, присутствующими в растворе с образованием сложных оксидов:



Увеличение концентрации ионов $(OH)^-$ в реакционном растворе для случая допированного композита способствует также осаждению серебра в виде оксида:



Этим, по-видимому, объясняется наличие наночастиц серебра в допированном композите, полученном при длительном времени синтеза.

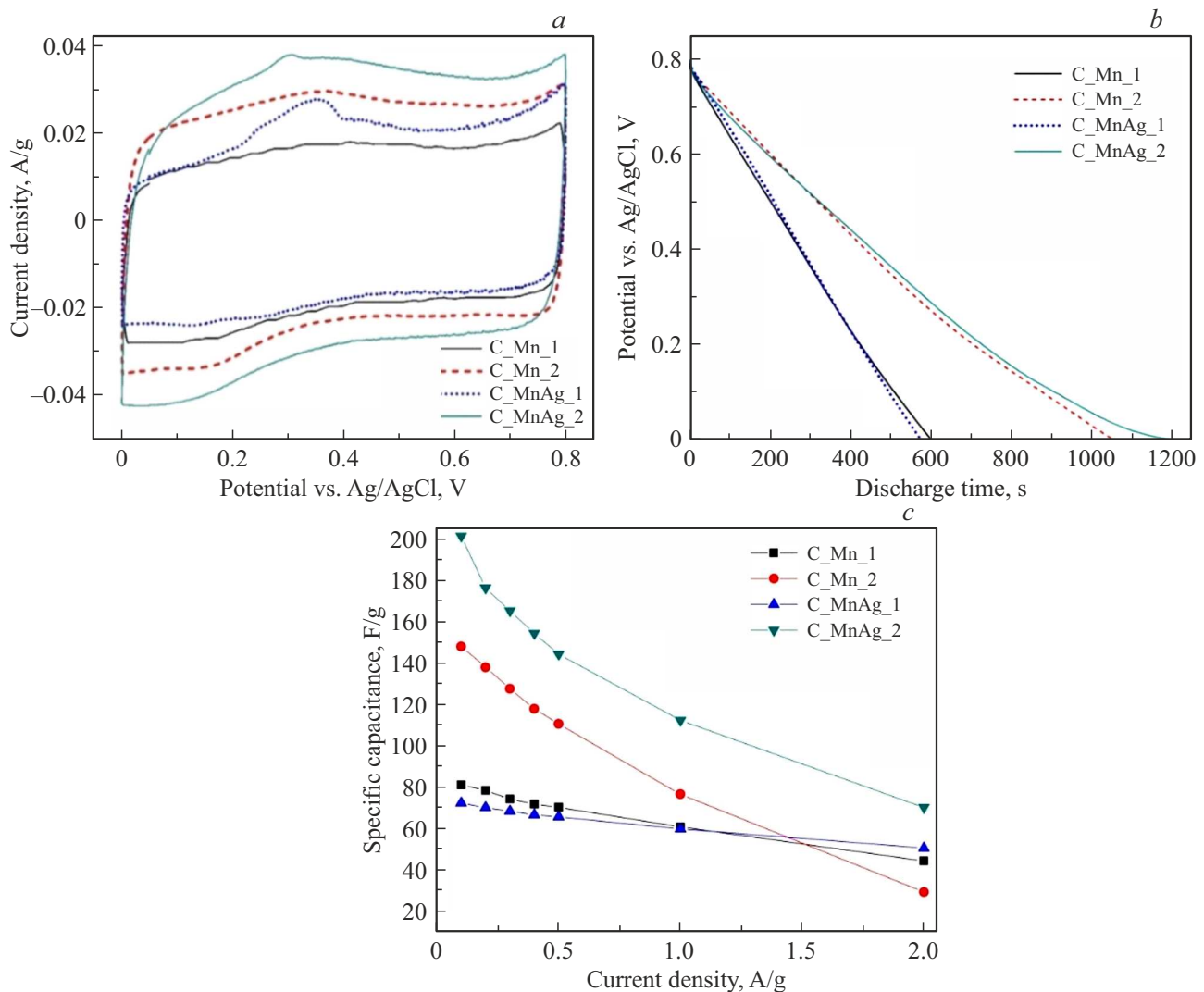
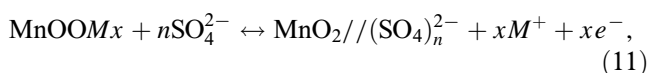


Рис. 3. Результаты электрохимических измерений: *a* — циклические вольтамперограммы электродов, полученные при скорости развертки потенциала 0.2 мВ/с; *b* — кривые гальваностатического разряда электродов при плотности 0.1 А/г; *c* — зависимость удельной емкости композитов от плотности тока разряда.

Схематично ОВР, протекающие на поверхности оксида марганца в водном растворе Na_2SO_4 в процессе заряда/разряда на положительном электроде электрохимической ячейки, можно представить как [5,28]:



где M^+ — ионы Na^+ или H^+ , специфически адсорбированные на поверхности из электролита, либо ионы K^+ или Ag^+ , присутствующие в составе сложных оксидов K_xMnO_2 и Ag_xMnO_2 , а знак // — двойной электрический слой.

Анализ ОВР, протекающих в процессе заряда/разряда на электродах, полученных из композитов, проводился методом ЦВА при малых скоростях развертки потенциалов (рис. 3, *a*). Видно, что на вольтамперограмме композита C_Mn_1 не наблюдается ярко выраженных окислительно-восстановительных максимумов. Опираясь

на данные о структуре и составе композитов, можно говорить, что накопление заряда в данном случае реализуется главным образом при участии специфически сорбированных на поверхности частиц MnO_{2-x} ионов Na^+ . Вольтамперограмма электрода на основе композита C_MnAg_1 имеет выраженный протяженный пик (0.22–0.38 В) сложной формы на окислительной ветви (при положительной развертке потенциала), который обусловлен протеканием ОВР (11) с участием оксида Ag_xMnO_2 с последующей адсорбцией ионов из электролита (Na^+ , H^+) при восстановлении.

Вольтамперограмма электрода на основе C_Mn_2 имеет парные окислительно-восстановительные пики около 0.38 и 0.15 В на катодной и анодной ветвях соответственно, которые могут отвечать окислению K_xMnO_2 при удалении калия с последующим восстановлением с участием ионов электролита (Na^+ , H^+ , K^+). Сравнение

формы окислительных пиков на вольтамперограммах электродов С_MnAg_1, С_Mn_2 и С_MnAg_2 позволяет предполагать, что в последнем случае реакция (11) протекает при участии оксидов K_xMnO_2 и Ag_xMnO_2 . При этом наблюдается заметный сдвиг окислительного максимума в сторону меньших значений потенциала на вольтамперограмме электрода С_MnAg_2, что указывает на увеличение скорости протекания ОВР.

Сравнение кривых гальваностатического разряда для композитов С_Mn_1 и С_MnAg_1 (рис. 3, б) показывает, что последний характеризуется меньшим временем разряда (а, следовательно, и меньшей удельной емкостью). Принимая во внимание результаты ПЭМ и РФЭС, показавшие более высокое содержание металлоксидных частиц на поверхности МУНТ в композите С_MnAg_1 (по сравнению с композитом С_Mn_1), можно сделать предположение, что электрохимическая активность соединений Ag_xMnO_2 в отсутствие калия является относительно невысокой по сравнению с активностью оксида MnO_2 . Максимальное значение удельной емкости композитов С_Mn_1 и С_MnAg_1 (при плотности тока разряда 0.1 А/г) составляет ~ 81 и ~ 72 F/g соответственно (рис. 3, с). Это подтверждает невысокую электрохимическую активность допированного композита. При увеличении плотности тока до 2.0 А/г емкость композитов снижается соответственно до ~ 44 и ~ 50.2 F/g, что в относительном соотношении составляет 54 и 70% от максимального значения. Повышение скоростной способности, как правило, связано с увеличением электропроводности материала, однако измерения удельной проводимости электродов 4-х зондовым методом показали, что значения для электродов С_Mn_1 и С_MnAg_1 практически не различаются (~ 110 S/m), что, вероятно, связано с невысоким содержанием оксидов металлов в данных композитах.

При анализе кривых гальваностатического разряда композитов С_Mn_2 и С_MnAg_2 (рис. 3, б) видно, что в области низких потенциалов разрядные кривые имеют значительные отклонения от линейной зависимости, что указывает на высокий вклад ОВР в накопление заряда. Причем это отклонение для электрода на основе С_MnAg_2 более значительно, что в совокупности с более длительным разрядом указывает на более высокую электрохимическую активность данного композита в электролите. Полученные данные позволяют говорить, что наличие в композите серебра (в виде наночастиц Ag_2O , а также сложных оксидных соединений), обеспечивает повышение электрохимической активности оксида K_xMnO_2 , которая, наиболее вероятно, достигается за счет снижения потенциала ОВР (11). Это, в свою очередь, может обеспечивать более быструю и глубокую диффузию ионов калия в межатомные каналы слоистого оксида K_xMnO_2 . Значения максимальной удельной емкости (при плотности тока разряда 0.1 А/г) электродов на основе С_Mn_2 и С_MnAg_2 составляют ~ 148 и ~ 201 F/g соответственно (рис. 3, с). При увеличении плотности тока до 2.0 А/г удельная емкость снижается

до ~ 30 и ~ 70 F/g соответственно (19.7 и 34.5% от максимальной емкости). Более высокая скоростная способность допированного композита в данном случае также обеспечивается более высокой электропроводностью. Измеренные значения удельной проводимости электродов на основе С_Mn_2 и С_MnAg_2 составляют ~ 8 и ~ 14 S/m.

4. Заключение

В работе исследована структура, химическое состояние и электрохимические характеристики композитов, полученных путем вымачивания МУНТ в водном растворе $KMnO_4$ с добавлением $AgNO_3$ для допирования материала электропроводным компонентом. В качестве объектов сравнения в работе исследовались композиты, синтезированные без добавления в раствор $AgNO_3$. Обнаружено, что механизм формирования металлоксидного компонента на поверхности углеродных нанотрубок существенно меняется с увеличением времени синтеза. Методами ПЭМ и РФЭС установлено, что независимо от наличия в растворе $AgNO_3$ при коротком времени синтеза (30 min) на поверхности МУНТ образуется MnO_{2-x} , практически не содержащий в своем составе калия. При увеличении времени синтеза МУНТ покрываются нанокристаллитами оксида K_xMnO_2 , которые в случае допирования также содержат наночастицы кристаллического оксида $Ag_{2-x}O$. Показано, что допирование Ag приводит к повышению адсорбции оксида марганца на поверхности МУНТ, предположительно, за счет формирования труднорастворимых соединений Ag_xMnO_2 , которые образуют плотный слой, препятствуя окислению углеродных нанотрубок при взаимодействии с окислительной средой реакционного раствора.

Анализ электрохимических характеристик электродов показал, что наибольшей удельной емкостью обладают композиты, полученные при длительном времени синтеза (6 h). При этом допирование Ag обеспечивает заметный рост максимальной удельной емкости (не менее 35% относительно недопированного композита), вероятно, за счет повышения электрохимической активности оксида K_xMnO_2 . Значения удельной разрядной емкости допированного композита в 1M Na_2SO_4 электролите составляют ~ 201 и ~ 70 F/g при значениях плотности тока 0.1 и 2.0 А/г, соответственно.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для выбора режимов формирования нанокompозитов на основе углеродных материалов и оксида марганца для химических источников тока и иных применений.

Благодарности

Исследования методом РФЭС и ПЭМ проведены на нефинансовой основе с использованием оборудования Ресурсных центров „Физические методы ис-

следования поверхности“ и „Нанотехнологии“ Санкт-Петербургского государственного университета (проекты 125021902439-8 и АААА-А19–119091190094). В работе также был использован просвечивающий электронный микроскоп Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (номер гос. регистрации проекта 121021600004-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Liu, X. Zhao, B. Qin, D. Zhao, H. Dong, M. Qiu, L. Wang. *J. Mater. Chem. A* **10**, 25168 (2022). DOI: 10.1039/D2TA06681E
- [2] Z. Zhao, Y. Sun, Y. Pan, J. Liu, J. Zhou, M. Ma, X. Wu, X. Shen, J. Zhou, P. Zhou. *J. Colloid Interface Sci.* **652**, 231 (2023). DOI: 10.1016/j.jcis.2023.08.055
- [3] L. Chen, Y. Zhang, C. Hao, X. Zheng, Q. Sun, Y. Wei, B. Li, L. Ci, J. Wei. *ChemElectroChem* **9**, e202200059 (2022). DOI: 10.1002/celec.202200059
- [4] G. He, Y. Duan, L. Song, X. Zhang. *J. Appl. Phys.* **123**, 214101 (2018). DOI: 10.1063/1.5021614
- [5] S.N. Nesov, I.A. Lobov, S.A. Matyushenko, E.A. Grigoriev. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **13**, 101002 (2024). DOI: 10.1149/2162-8777/ad8517
- [6] Z. Pan, C. Yang, Y. Li, X. Hu, X. Ji. *Chem. Eng. J.* **428**, 131138 (2022). DOI: 10.1016/j.ccej.2021.131138
- [7] С.Н. Несов, И.А. Лобов, С.А. Матюшенко, В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, Д.В. Соколов, Ю.А. Стенькин. *ФТТ* **65**, 2033 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56563.196
- [8] R. Ai, X. Zhang, S. Li, Z. Wei, G. Chen, F. Du. *Chem. Eur. J.* **30**, e202400791 (2024). DOI: 10.1002/chem.202400791
- [9] I. Oda-Bayliss, S. Yagi, M. Kamiko, K. Shimada, H. Kobayashi, T. Ichitsubo. *J. Mater. Chem. A* **12**, 17510 (2024). DOI: 10.1039/D4TA00659C
- [10] A. Ochirkhuyag, T. Varga, I. Y. Tóth, Á.T. Varga, A. Sági, Á. Kukovecz, Z. Kónya. *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 16266 (2020). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.022
- [11] D.R. Jones, H.E.M. Hussein, E.A. Worsley, S. Kiani, K. Kamlungsua, T.M. Fone, C.O. Phillips, D. Deganello. *ChemElectroChem* **10**, e202300210 (2023). DOI: 10.1002/celec.202300210
- [12] P. Pazhamalai, V. Krishnan, M.S. Saleem, S. Kim, H. Seo. *Nano Convergence* **11**, 30 (2024). DOI: 10.1186/s40580-024-00437-2
- [13] V.L. Kuznetsov, D.V. Krasnikov, A.N. Schmakov, K.V. Elumeeva. *Phys. Stat. Sol. B* **249**, 2390 (2012). DOI: 10.1002/pssb.201200120
- [14] С.А. Матюшенко, С.Н. Несов. *Динамика систем, механизмов и машин* **12**, 78 (2024). DOI: 10.25206/2310-9793-2024-12-3-78-86
- [15] D. Gangwar, C. Rath. *Appl. Surf. Sci.* **557**, 149693 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149693
- [16] O. Mahroua, B. Alili, A. Ammari, B. Bellal, D. Bradai, M. Trari. *Ceram. Int.* **45**, 10511 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.113
- [17] C. Guo, Q. Zhou, H. Liu, S. Tian, B. Chen, J. Zhao, J. Li. *Electrochimica Acta* **324**, 134867 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134867
- [18] A. Li, C. Li, P. Xiong, J. Zhang, D. Geng, Y. Xu. *Chem. Sci.* **13**, 7575 (2022). DOI: 10.1039/D2SC02442J
- [19] В.В. Болотов, Е.В. Князев, С.Н. Несов. *Письма в ЖТФ* **48**, 11 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.05.52148.18864
- [20] L.G. Bulusheva, S.G. Stolyarova, A.L. Chuvilin, Yu.V. Shubin, I.P. Asanov, A.M. Sorokin, M.S. Mel'gunov, S. Zhang, Y. Dong, X. Chen, H. Song, A.V. Okotrub. *Nanotechnology* **29**, 134001 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/aaa99f
- [21] В.С. Ковивчак, С.Н. Несов, Т.В. Панова. *ФТТ* **67**, 50 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59768.293
- [22] S.N. Nesov, P.M. Korusenko, V.A. Sachkov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk. *J. Phys. Chem. Solids.* **169**, 110831 (2022). DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110831
- [23] Benedet, A. Gasparotto, G.A. Rizzi, C. Maccato, D. Mariotti, R. McGlynn, D. Barreca. *Surf. Sci. Spectra.* **30**, 024018 (2023). DOI: 10.1116/6.0002827
- [24] X. Cui, F. Hu, W. Wei, W. Chen. *Carbon* **49**, 1225 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2010.11.039
- [25] 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
- [26] O.V. Petrova, D.V. Sivkov, S.V. Nekipelov, A.S. Vinogradov, P.M. Korusenko, S.I. Isaenko, R.N. Skandakov, K.A. Bakina, V.N. Sivkov. *Appl. Sci.* **13**, 128 (2023). DOI: 10.3390/app13010128
- [27] <https://xpsdatabase.net/silver-spectra-ag-metal>
- [28] D.G. Gromadsky. *J. Chem. Sci.* **128**, 1011 (2016). DOI: 10.1007/s12039-016-1084-2

Редактор Ю.Э. Кумаев