

06.1

Электрохимические характеристики композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца, легированного оксидом серебра

© С.Н. Несов¹, П.М. Корусенко¹, И.А. Лобов^{1,2}, К.Е. Ивлев²¹ Омский государственный технический университет, Омск, Россия² Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2023 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2023 г.

Принято к публикации 9 сентября 2023 г.

Изучено влияние оксида серебра (II) на электрохимические характеристики композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида марганца при его использовании в качестве основы для электродов суперконденсаторов. Композит с содержанием Ag ~ 3 at.% показал более высокие значения удельной емкости по сравнению с нелегированным композитом как при низких, так и при высоких значениях плотности тока гальваностатического разряда. Показано, что повышение электрохимических характеристик обусловлено не только снижением электросопротивления, но и протеканием обратимых окислительно-восстановительных реакций с участием оксида Ag₂O.

Ключевые слова: суперконденсаторы, электропроводность, удельная емкость, окислительно-восстановительные реакции.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56455.19689

Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида марганца (МУНТ/MnO_x) являются перспективными при создании гибридных суперконденсаторов (СК) [1]. Сочетание высокой удельной поверхности и низкого электросопротивления МУНТ с высокой электрохимической активностью оксида марганца обеспечивает повышенные значения удельной емкости таких композитов при использовании в качестве электродов СК с водными растворами солей щелочных металлов в качестве электролитов [1,2]. В предыдущей работе [3] были исследованы композиты МУНТ/MnO_x, формируемые путем вымачивания МУНТ в водном растворе KMnO₄. Было показано, что удельная емкость сформированного таким образом композита превышает емкость исходных МУНТ при низких токовых нагрузках в 3 раза (50–60 F/g для композита против 21 F/g для МУНТ). Однако скоростные характеристики композита были неудовлетворительными вследствие недостаточной проводимости слоя оксида марганца, формируемого на поверхности МУНТ. Повысить стабильность емкостных характеристик удалось за счет термической обработки композита в инертной атмосфере и дополнительного легирования композита оксидом рения. В настоящей работе для улучшения электрохимических характеристик композита МУНТ/MnO_x предложен перспективный подход, основанный на внедрении в композит серебра. Присутствие последнего, согласно данным [4], способно повышать электропроводность оксида марганца и соответственно повышать электрохимические характеристики. Предложенный метод синтеза не требует проведения высоко-

температурной обработки в инертной среде. Кроме того, стоимость серебра в несколько раз ниже, чем рения.

Для формирования композитов в работе были использованы МУНТ производства Института катализа СО РАН (Новосибирск, Россия), синтезированные по методике, представленной в работе [5]. Удельная площадь поверхности МУНТ составляла ~ 360 m²/g. Условия синтеза композита МУНТ/MnO_x путем вымачивания в растворе KMnO₄ подробно изложены в [3]. Синтез композита, легированного серебром (МУНТ/MnO_x_Ag), проводился в аналогичных режимах. Однако в данном случае в водный раствор KMnO₄ было добавлено 100 mg AgNO₃, а экспозиция МУНТ в растворе проводилась при повышенной температуре (60°C).

Анализ морфологии и состава исследуемых материалов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) выполнялся на микроскопе JEOL 6610 LV. Анализ химического состояния образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был проведен с применением монохроматического AlK_α-излучения на лабораторном спектрометре Specs (Германия), входящем в состав оборудования экспериментальной станции НАНОФЭС „КИСИ-Курчатов“ (Москва, Россия). На основе полученных композитов были изготовлены электроды с добавлением полимерного связующего при условиях, представленных в работе [3]. Электрохимические измерения проводились по трехэлектродной схеме методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), а также гальваностатического заряда-разряда. В качестве элек-

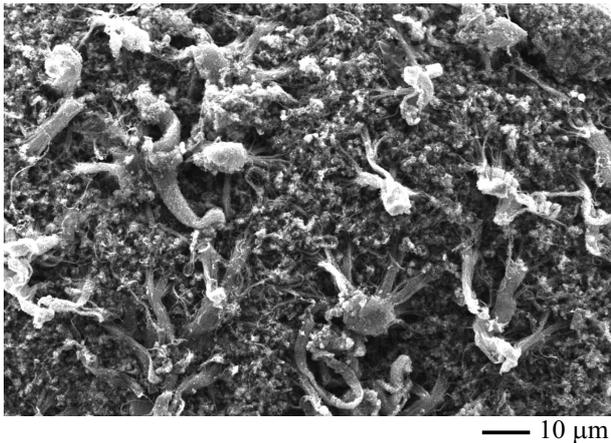


Рис. 1. РЭМ-изображение композита МУНТ/MnO_x_Ag.

тролита использовался 1M Na₂SO₄. Удельная емкость определялась по кривым гальваностатического разряда как произведение плотности тока и времени разряда, отнесенное к диапазону напряжения (0.8 V).

Анализ морфологии методом РЭМ показал, что в композите МУНТ/MnO_x оксид марганца равномерно распределяется по поверхности углеродных нанотрубок в виде сплошных слоев толщиной 10–20 nm [3]. РЭМ-изображение композита МУНТ/MnO_x_Ag (рис. 1) также свидетельствует о распределении оксидов марганца и серебра в виде слоев на поверхности отдельных углеродных нанотрубок. Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДА) указывают на довольно равномерное распределение элементов в композите (см. таблицу). Наличие в составе композита калия связано с остатками продуктов реакции KMnO₄ с МУНТ и водой в процессе синтеза. Результаты ЭДА указывают на достаточно высокую степень легирования оксида марганца электропроводящим компонентом (AgO_x). Низкая концентрация кислорода в данных ЭДА (см. таблицу) связана с низкой чувствительностью указанного метода к элементам с низкой атомной массой. Количественный анализ с применением поверхностно-чувствительного метода РФЭС указывает на избыточное содержание кислорода (см. таблицу), что, вероятно, связано с окислением МУНТ в процессе синтеза композита.

Энергетическое расстояние между максимумами дублета Mn2p в РФЭС-спектре композита МУНТ/MnO_x_Ag (рис. 2, a), а также энергетическое положение максимумов Mn2p_{3/2} и Mn2p_{1/2} (642.4 и 654.2 eV соответственно) отвечают оксиду MnO₂ [6]. Однако результаты разложения спектра на компоненты (с учетом мультиплетного расщепления, характерного для спектров 2p-уровня переходных металлов [7]) указывают на присутствие в низкоэнергетической области спектра состояний, предположительно отвечающих оксиду

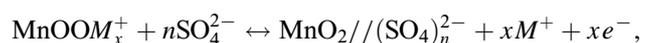
Mn(III). Относительная интегральная площадь данного компонента составляет ~ 14%.

Положение максимума Ag3d_{5/2} в РФЭС-спектре композита МУНТ/MnO_x_Ag соответствует 367.9 eV (рис. 2, b), что может отвечать как оксиду Ag₂O, так и металлическому Ag [8]. Поскольку синтез композита осуществлялся в окислительной среде, в составе композита наиболее вероятно наличие оксида Ag₂O.

Спектр РФЭС C1s композита МУНТ/MnO_x_Ag (рис. 2, c) был аппроксимирован пятью компонентами (C1–C5), отвечающими состояниям углерода с различным химическим окружением. Компонента C1 (энергия связи 284.5 eV) соответствует состояниям атомов углерода, формирующих каркас углеродных нанотрубок (C=C-связи). Компонента C2 (энергия связи 285.0 eV) обусловлена наличием дефектов в стенках МУНТ. Компоненты C3, C4 и C5 отвечают углероду в составе связей C–O/C–O–C, C=O и COOH соответственно (энергии связи ~ 286.5, ~ 288 и ~ 289 eV) [9]. Высокая интенсивность компонент, отвечающих структурным дефектам и углерод-кислородным связям различного типа (C2–C5), позволяет предполагать довольно сильное взаимодействие поверхности МУНТ с оксидом марганца на интерфейсах. Аналогичное окисление и увеличение степени дефектности на поверхности углеродных нанотрубок были показаны для нелегированного композита МУНТ/MnO_x в работе [3].

Анализ емкостных характеристик электродов на основе МУНТ и композитов, проведенный с применением метода гальваностатического заряда-разряда, показал (рис. 3, a), что удельная емкость электрода на основе композита МУНТ/MnO_x_Ag является максимальной и составляет 146.0, 106.5 и 65.0 F/g при плотностях тока 0.1, 0.5 и 1 A/g соответственно. Таким образом, при увеличении плотности тока разряда в 10 раз удельная емкость электрода МУНТ/MnO_x_Ag уменьшается на ~ 56%. Для электрода на основе композита МУНТ/MnO_x падение удельной емкости составляет ~ 60%. Достаточно быстрое снижение емкости с увеличением токовой нагрузки характерно для материалов, накапливающих заряд за счет протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Повышение емкости электрода МУНТ/MnO_x_Ag может быть обусловлено более высокой электропроводностью оксида марганца, легированного оксидом Ag₂O. Удельная проводимость Ag₂O (10³ S/m [10]) значительно выше, чем в случае MnO₂ (10⁻⁹ S/m [11]). Оценка циклической стабильности электрода на основе композита МУНТ/MnO_x_Ag путем циклирования в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 A/g показала, что падение удельной емкости за 1000 циклов заряда-разряда составило ~ 6%.

На зарядной и разрядной ЦВА-кривых электрода МУНТ/MnO_x (кривая 1 на рис. 3, b) присутствует пара пиков (A1 и A2), наличие которых обусловлено протеканием обратимых ОВР с участием оксида марганца



Состав композита МУНТ/MnO_x_Ag по данным ЭДА (усреднение по пяти точкам) и РФЭС

Метод	Концентрация, at.%				
	C	O	Mn	Ag	K
ЭДА	40.8 ± 7.0	30.1 ± 4.1	22.6 ± 2.0	3.8 ± 0.7	2.7 ± 0.6
РФЭС	46.3	36.7	11.4	2.8	2.8

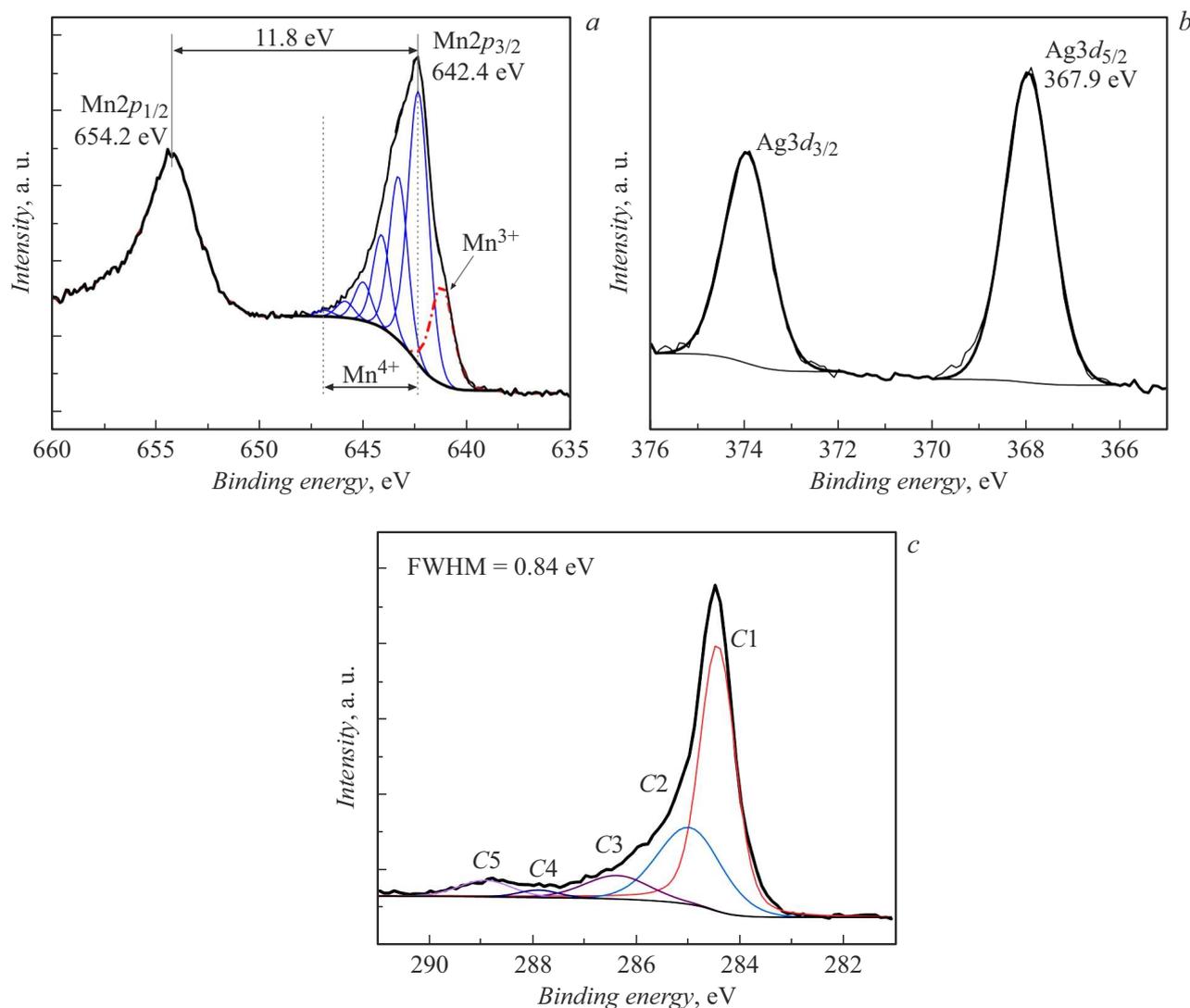
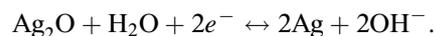


Рис. 2. РФЭС-спектры композита МУНТ/MnO_x_Ag. *a* — Mn2*p*, *b* — Ag3*d*, *c* — C1*s*.

где M^+ — катионы Na^+ из электролита либо катионы K^+ , присутствующие в композите в виде остаточных продуктов синтеза, а двумя косыми чертами обозначен двойной электрический слой [12]. На зарядной ЦВА-кривой композита МУНТ/MnO_x_Ag (кривая 2 на рис. 3, *b*) кроме пика A1 присутствует также пик B1 (~ 500 mV). На разрядной кривой присутствует соответствующий ему пик B2 (~ 240 mV). Мы полагаем, что наличие пиков B1 и B2 может быть связано с взаимодействием Ag₂O с ионами электролита. На положительном

рабочем электроде могут протекать обратимые ОВР



Пик A2 на разрядной кривой МУНТ/MnO_x_Ag отсутствует (предположительно вследствие высокой интенсивности пика B2). Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение электрохимических характеристик электрода на основе композита МУНТ/MnO_x_Ag обусловлено не только более высокой электропроводностью, но и протеканием ОВР с участием оксида серебра.

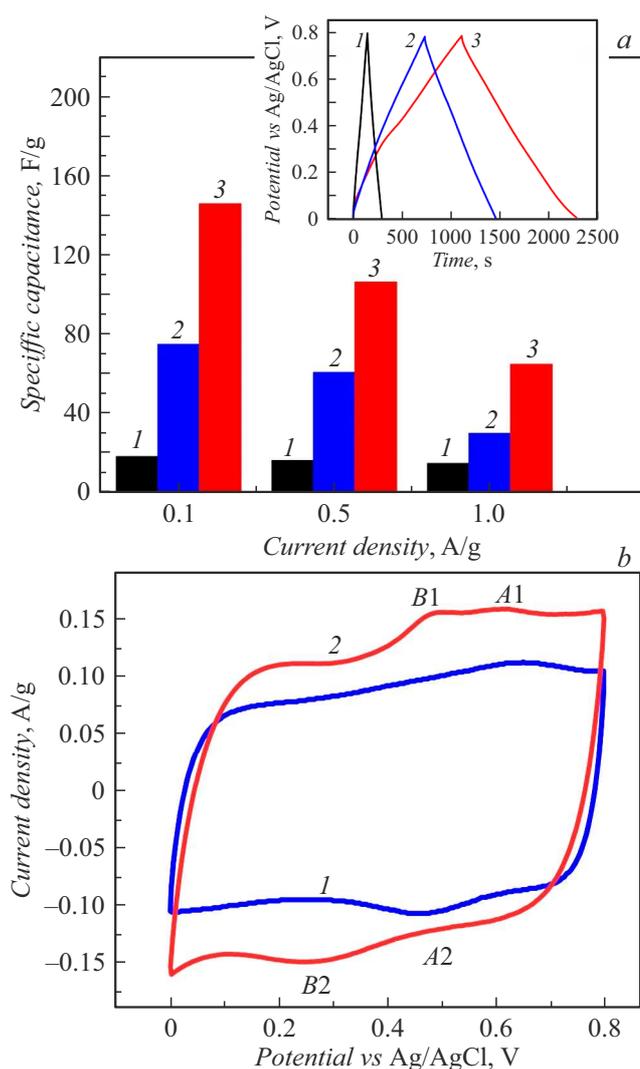


Рис. 3. *a* — зависимости удельной емкости от плотности тока разряда электродов на основе МУНТ (1), композита МУНТ/MnO_x (2) и композита МУНТ/MnO_x_Ag (3). На вставке представлены кривые гальваностатического заряда-разряда, измеренные при плотности тока 0.1 А/г. *b* — ЦВА-характеристики электродов на основе композитов МУНТ/MnO_x (1) и МУНТ/MnO_x_Ag (2), измеренные при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Благодарности

Исследование выполнено с применением оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН и НИЦ „Курчатowski институт“.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программы развития Омского государственного технического университета „Приоритет 2030“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Wu, X. Xie, Y. Zhang, D. Zhang, W. Du, X. Zhang, B. Wang, *Front. Mater.* **7**, 1 (2020). DOI: 10.3389/fmats.2020.00002
- [2] M.N. Rantho, M.J. Madito, K.O. Oyedotun, D.J. Tarimo, N. Manyala. *AIP Adv.*, **10** (6), 065113 (2020). DOI: 10.1063/5.0011862
- [3] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, *Appl. Sci.*, **12** (24), 12927 (2022). DOI: 10.3390/app122412827
- [4] J.H. Kim, C. Choi, J.M. Lee, M.J. Andrade, R.H. Baughman, S.J. Kim, *Sci. Rep.*, **8**, 13309 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-31611-2
- [5] A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, K.R. Zhdanov, V.L. Kuznetsov, I.N. Mazov, A.N. Usoltseva, *Phys. Status Solidi B*, **246** (11-12), 2641 (2009). DOI: 10.1002/pssb.200982267
- [6] N. Yu, H. Yin, W. Zhang, Y. Liu, Z. Tang, M.-Q. Zhu, *Adv. Energy Mater.*, **6** (2), 1501458 (2015). DOI: 10.1002/aenm.201501458
- [7] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (7), 2717 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
- [8] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* [Электронный ресурс]. <https://srdata.nist.gov/xps/>
- [9] N.G. Bobenko, V.V. Bolotov, V.E. Egorushkin, P.M. Korusenko, N.V. Melnikova, S.N. Nesov, A.N. Ponomarev, S.N. Povoroznyuk, *Carbon*, **153**, 40 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.104
- [10] V. Gaubert, H. Gidik, N. Bodart, V. Koncar, *Sensors*, **20** (6), 1739 (2020). DOI: 10.3390/s20061739
- [11] C.M. Julien, A. Mauger, *Nanomaterials*, **7** (11), 396 (2017). DOI: 10.3390/nano7110396
- [12] D.G. Gromadskyi, *J. Chem. Sci.*, **128** (6), 1011 (2016). DOI: 10.1007/s12039-016-1084-2