

## Композиты на основе углеродных материалов и оксида марганца для асимметричных суперконденсаторов

© С.Н. Несов<sup>1,2</sup>, Ю.А. Стенькин<sup>2</sup>, В.В. Болотов<sup>2</sup>, С.А. Матюшенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

E-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 16 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследованы электрохимические характеристики композитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, оксида марганца и технического углерода в качестве электродного материала для суперконденсаторов (СК). Получены композиты с удельной емкостью 120–65 F/g (при плотности тока 0.2–1 A/g). Асимметричный СК на основе одного из полученных композитных материалов показал высокую циклическую стабильность при максимальном напряжении 1.5 V в водном электролите, а также конкурентоспособные энергоемкостные характеристики.

**Ключевые слова:** суперконденсаторы, композиты, углеродные нанотрубки, оксид марганца, технический углерод.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56729.5038k

Суперконденсаторы (СК) — электрохимические источники тока, обладающие высокой удельной емкостью, циклической стабильностью, а также способностью быстро накапливать и отдавать накопленный заряд. Как правило, материалом для электродов СК служат различные углеродные материалы, обладающие высокой химической стабильностью в различных электролитах. Асимметричные СК — это устройства, в которых накопление заряда происходит не только за счет формирования двойного электрического слоя (ДЭС), но также и за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР), протекающих на поверхности электрода при взаимодействии с электролитом [1]. В таких устройствах положительный электрод содержит электрохимически активный компонент (оксид металла, проводящий полимер и т. д. [2]). Одним из наиболее доступных и перспективных оксидов металлов является оксид марганца — значение его удельной теоретической емкости составляет более 1300 F/g [2]. Однако низкая проводимость оксида марганца ограничивает его широкое применение в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Для решения этой проблемы разрабатываются способы получения композитных материалов в сочетании с проводящими углеродными материалами [2].

В данной работе исследуются электрохимические свойства композитов на основе МУНТ, оксида марганца и технического углерода. Использовались МУНТ производства ИК СО РАН (Россия, Новосибирск). Для формирования композита на основе оксида марганца и МУНТ (Mn/CNT) применялся метод вымачивания в водном растворе  $KMnO_4$  при условиях, представленных в [3]. В указанной работе с применением электронной микроскопии и рентгеновских методов анализа было

показано, что нестехиометрический оксид марганца достаточно равномерно распределяется по поверхности МУНТ в виде сплошных слоев толщиной  $\sim 10\text{--}20$  nm. По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа (не приводятся в настоящей работе) массовое содержание МУНТ в полученном композите составляет  $\sim 45$  mass.%. Формирование электродов для электрохимических исследований проводилось с применением поливинилденфторида в качестве связующего (10 mass.%). В качестве активного материала при изготовлении электродов использовалась смесь композита Mn/CNT и технического углерода (ТУ) марки „Printex XE-2B“ с содержанием последнего в количестве 10 и 50 mass.%. Для сравнения были также подготовлены электроды на основе МУНТ, ТУ и композита Mn/CNT. Использованная марка ТУ обладает высоким значением удельной площади поверхности ( $\sim 1000$  m<sup>2</sup>/g, против  $\sim 360$  m<sup>2</sup>/g для МУНТ), что может повысить емкостные характеристики. Кроме этого, добавление ТУ в композит понижает стоимость материала. Анализ электрохимических характеристик электродов был проведен с применением гальваностатического метода, а также циклической вольт-амперометрии (ЦВА) по трехэлектродной схеме [3]. Исследование характеристик асимметричного СК с электродами на основе полученных композитов проводилось по двухэлектродной схеме в ячейке типа „Swagelok“. В этом случае положительный и отрицательный электроды имели одинаковую массу. В качестве сепаратора использовалась фильтровальная бумага. При всех электрохимических измерениях в качестве электролита применялся водный раствор 1M  $Na_2SO_4$ . Электрохимические измерения проводились с применением потенциостата-гальваностата „Elins P-40X“

Состав и характеристики рабочих электродов

Обозначение	Состав электрода	$R$ , %*
1P	ТУ „Printex XE-2B“	70
CNT	МУНТ	86
Mn/CNT	Композит на основе оксида марганца и МУНТ	44
Mn/CNT + 0.1P	Композит Mn/CNT с добавкой 10 масс.% ТУ „Printex XE-2B“	65
Mn/CNT + 0.5P	Композит Mn/CNT с добавкой 50 масс.% ТУ „Printex XE-2B“	82

Примечание\*:  $R$  — отношение удельных емкостей, при плотностях тока 1.0 и 0.2 А/г

(Россия, Зеленоград). Удельная емкость ( $C_s$ , F/g) электродов, а также асимметричного СК определялась по разрядным кривым гальваностатического заряда-разряда как  $C_s = (I \cdot \Delta t) / (\Delta U \cdot m)$ , где  $I$  — ток разряда (А),  $\Delta t$  — время разряда (с),  $\Delta U$  — окно потенциала (В),  $m$  — масса активного материала. Расчет удельной энергии ( $W_s$ , Wh/kg) асимметричного СК проводился по формуле:  $W_s = C_s \Delta U^2 / 7.2$  [4]. Для краткости изложения электродам различного состава были присвоены соответствующие обозначения (таблица).

ЦВА кривые электродов 1P и CNT (рис. 1, *a*) имеют квазипрямоугольную форму, что характерно для накопления заряда в двойном электрическом слое [1]. Данные электроды обладают невысоким, но стабильным значением удельной емкости, которое снижается менее чем на 20% при увеличении плотности тока в 5 раз (см. рис. 1, *b*, а также значение  $R$  в таблице). Площадь, ограничиваемая ЦВА кривыми электродов, содержащих покрытие оксидом марганца МУНТ, заметно больше, по сравнению с ЦВА кривыми углеродных электродов (рис. 1, *a*). Это указывает на более высокую удельную емкость данных материалов, что, очевидно, связано с протеканием ОВР при взаимодействии оксида марганца с ионами электролита. ЦВА кривая электрода Mn/CNT имеет достаточно высокие значения пиковой плотности тока, однако ее форма значительно отличается от квазипрямоугольной. Это указывает на высокое электросопротивление материала. ЦВА кривая электрода Mn/CNT\_0.1P (рис. 1, *a*), имеет максимальную площадь и пиковое значение плотности тока. Вероятно, глобулы технического углерода обеспечивают дополнительные каналы для транспорта зарядов, формируемых в результате обратимых ОВР с участием оксида марганца. Однако форма ЦВА кривой указывает на недостаточно удовлетворительное электрохимическое поведение данного материала. Для электродов Mn/CNT и Mn/CNT\_0.1P наблюдается быстрое снижение удельной емкости при повышении плотности тока разряда (см. рис. 1, *b*, а также значение  $R$  в таблице). При этом высокие значения удельной емкости (более 100 F/g)

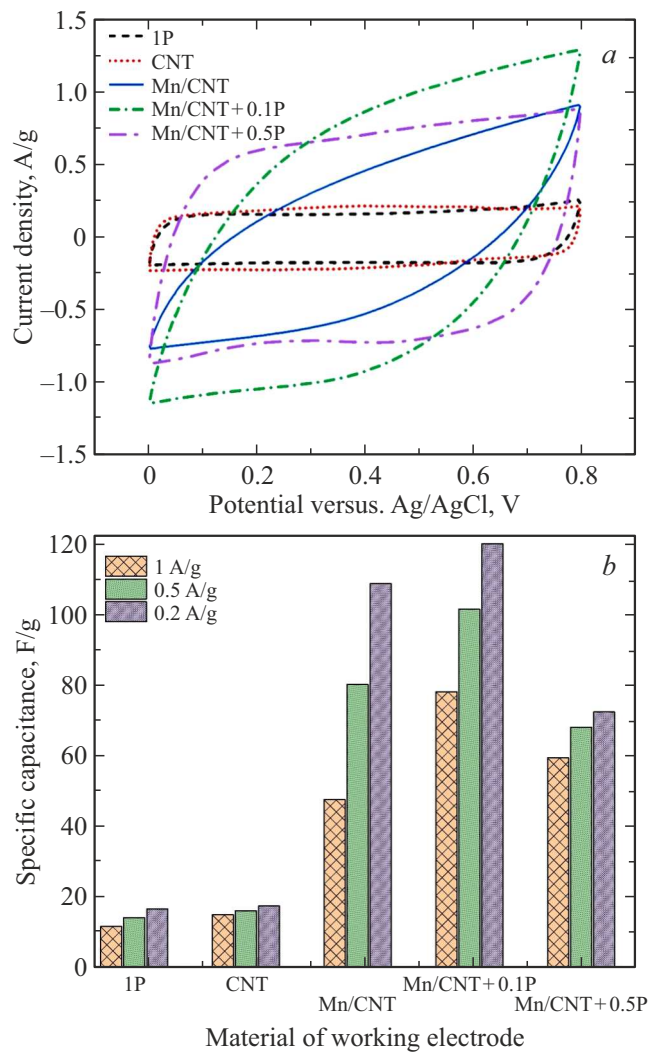
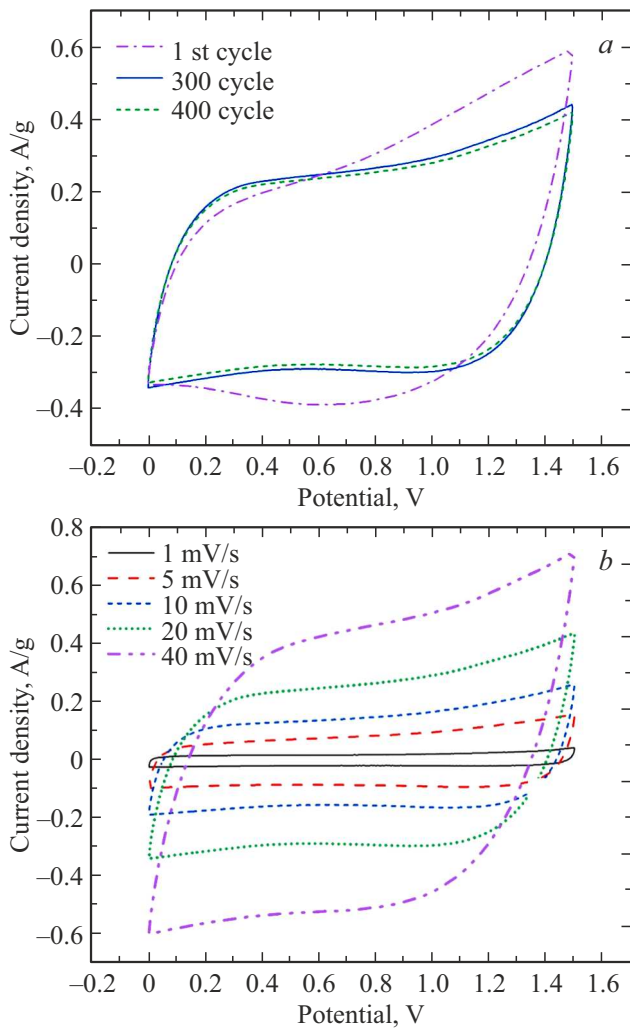


Рис. 1. *a* — ЦВА-характеристики электродов, измеренные при скорости развертки 10 мВ/с; *b* — удельная емкость электродов при различных значениях плотности тока разряда.

при низких значениях плотности тока разряда свидетельствуют о высокой электрохимической активности оксида марганца в данных композитах. Форма ЦВА кривой электрода Mn/CNT\_0.5P (рис. 1, *a*) близка к квазипрямоугольной, что свидетельствует о достаточной проводимости материала для зарядов, формируемых в результате обратимых ОВР. Это также подтверждается высокой стабильностью значения удельной емкости при увеличении плотности тока разряда (см. рис. 1, *b*, а также значение  $R$  в таблице). Относительно невысокое значение удельной емкости для данного электрода, наиболее вероятно, связано с более низким содержанием оксида марганца в его составе.

Для изготовления положительного электрода асимметричного суперконденсатора был использован композит Mn/CNT\_0.5P, который показал наибольшую стабильность удельной емкости ( $\sim 75$ – $60$  F/g) в диапазоне плотности тока разряда 0.2–1.0 А/г. Кроме того, с эконо-

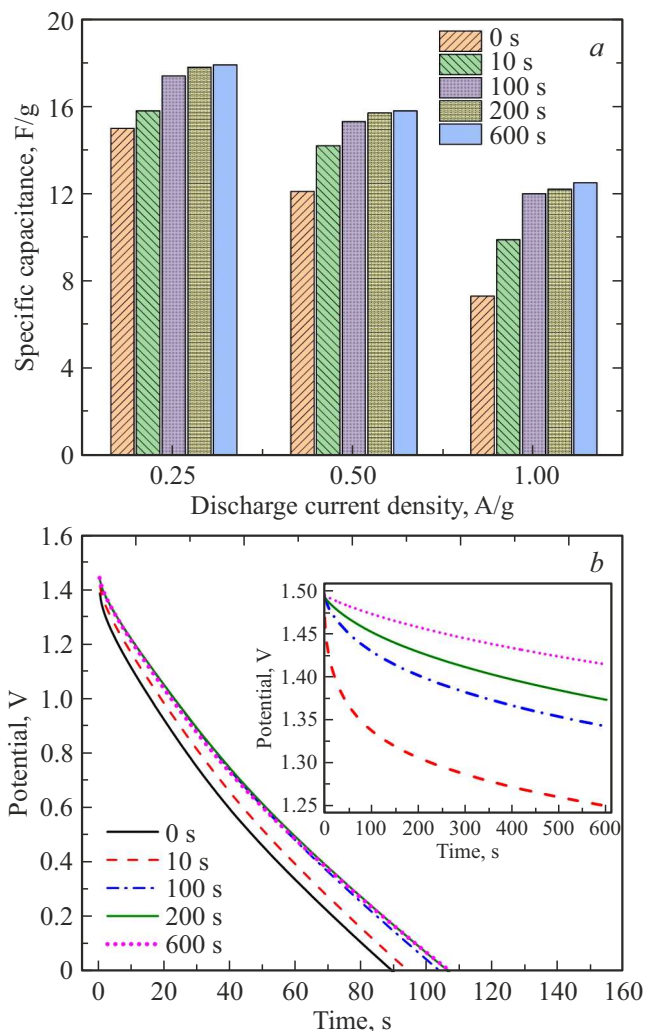


**Рис. 2.** *a* — ЦВА-кривые асимметричной суперконденсаторной ячейки на начальных этапах измерений (скорость развертки потенциала 5 мВ/с); *b* — семейство ЦВА-кривых, измеренных при различных скоростях развертки потенциала.

мической точки зрения такой состав электрода наиболее выгоден, поскольку содержит наименьшее количество относительно дорогостоящего компонента — МУНТ. Отрицательный электрод был изготовлен на основе ТУ „Printex ХЕ-2В“. Комбинация электродов, обладающих различной природой накопления электрического заряда, позволяет расширить диапазон максимального напряжения в ячейке за счет повышения перенапряжения выделения водорода/кислорода [4,5]. В настоящей работе максимальное напряжение на клеммах асимметричного СК составляло 1.5 В. При электрохимических измерениях изначально проводилась стабилизация ячейки путем циклирования в режиме потенциостатического заряда/разряда в течение 400 циклов при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Далее проводились измерения ЦВА кривых при различных скоростях развертки потенциала в диапазоне 1–40 мВ/с. Затем проводилась серия из-

мерений в гальваностатическом режиме при различной плотности тока.

На начальных этапах измерения ЦВА характеристик на катодной ветке в диапазоне потенциалов от 0.8 до 1.5 В наблюдается резкое увеличение плотности тока (рис. 2, *a*), что можно связать с разложением воды в электролите. Однако дальнейшее изменение формы ЦВА характеристики и ее стабилизация в течение 400 циклов указывает, что наиболее вероятно, на начальных циклах потенциостатического заряда/разряда протекает необратимое доокисление нестехиометрического оксида марганца с образованием оксида Mn(IV) при взаимодействии с электролитом по реакциям, представленным в [6]. Далее стабильная емкость ячейки, по-видимому, обеспечивается протеканием обратимых



**Рис. 3.** Зависимость характеристик асимметричного СК от времени дополнительного заряда в потенциостатическом режиме при максимальном напряжении (1.5 В): *a* — удельная емкость при различной плотности тока; *b* — разрядные кривые, измеренные при плотности тока заряда/разряда 0.25 А/г (на вставке представлены кривые саморазряда асимметричного СК).

ОВР с участием диоксида марганца [4–6]. Анализ ЦВА характеристик, измеренных при различных скоростях развертки потенциала (рис. 2, *b*), указывает на хорошее электрохимическое поведение — наблюдается пропорциональное увеличение площади, ограничиваемой ЦВА кривой с ростом скорости развертки потенциала.

При анализе характеристик асимметричного СК методом гальваностатического заряда/разряда изучалась зависимость удельной емкости и скорости саморазряда от времени дополнительного заряда в потенциостатическом режиме при максимальном напряжении (1.5 V) после заряда СК до этого напряжения в гальваностатическом режиме. Результаты показали, что время разряда, а соответственно и емкость, возрастают с увеличением времени дополнительного заряда (рис. 3, *a* и *b*). С повышением значения плотности тока гальваностатического заряда/разряда данный эффект проявляется более значительно. Увеличение времени дополнительного потенциостатического заряда также обеспечивает снижение самопроизвольного разряда ячейки (см. вставку на рис. 3, *b*). Дополнительный заряд СК при постоянном напряжении обеспечивает более глубокую диффузию ионов электролита в поры электродов [7], что увеличивает заряд, накапливаемый в ячейке, как за счет формирования ДЭС, так и за счет протекания ОВР.

Таким образом, в работе показано, что композиты на основе МУНТ, покрытых слоями нестехиометрического оксида марганца, могут быть перспективны в качестве основного материала, а также электрохимически активной добавки к другим видам углеродных материалов при производстве электродов суперконденсаторов. Значение удельной емкости полученных в работе композитов составляет  $\sim 65\text{--}120\text{ F/g}$ , что сопоставимо с удельной емкостью аналогичных материалов [4] и в несколько раз превышает значение для использованных при формировании композитов углеродных материалов ( $\sim 15\text{--}20\text{ F/g}$ ). Максимальные значения удельных емкости и энергии экспериментального асимметричного суперконденсатора составляют  $\sim 18\text{ F/g}$  и  $\sim 6\text{ W}\cdot\text{h/kg}$ , соответственно, что сопоставимо со значениями для производимых в настоящее время устройств [8].

### Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке программы развития Омского государственного технического университета („Приоритет 2030“).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] M.E. Sahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich. *Energies* **15**, 674 (2022). DOI: 10.3390/en15030674

- [2] M.A.A.M. Abdah, N.H.N. Azman, S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman. *Mater. Des.* **186**, 108199 (2020). DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108199
- [3] P.M. Korusenko, S.N. Nesov. *Appl. Sci.* **12**, 12827 (2022). DOI: 10.3390/app122412827
- [4] Д.Г. Громадский. *Электронная обработка материалов* **52**, 3, 58 (2016).
- [5] C. Xu, F. Kang, B. Li, H. Du. *J. Mater. Res.* **25**, 1421 (2010). DOI: 10.1557/JMR.2010.0211
- [6] Z. Han, D. Seo, S. Yick, J.H. Chen, K. Ostrikov. *NPG Asia Mater.* **6**, e140 (2014). DOI: 10.1038/am.2014.100.
- [7] Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин, *Альтернативная энергетика и экология* **166**, 2, 58 (2015)
- [8] Ю.М. Вольфович *Электрохимия* **57**, 4, 197 (2021). DOI: 10.31857/S0424857021040101

*Редактор Т.Н. Василевская*