

Электрохимические характеристики электродных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок, декорированных оксидом марганца

© И.А. Лобов, Н.А. Давлеткильдеев, С.Н. Несов

Омский научный центр СО РАН

Омск, Россия

E-mail: LI_87@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 7 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования исследованы электрохимические характеристики композитов полианилина с многостенными углеродными нанотрубками (исходными и декорированными оксидом марганца). Композиты синтезировали методом *in-situ* химической окислительной полимеризации анилина в рениевой кислоте. Композит, содержащий оксид марганца, показал более высокие значения удельной емкости (308 против 238 F/g при 1 A/g) и лучшую характеристику саморазряда (падение напряжения 5% против 20% за 1 h). После 1000 циклов заряда/разряда удельная емкость обоих композитов снижается на 13% из-за неполной обратимости окислительно-восстановительных реакций лейкоэмералдин/эмералдин.

Ключевые слова: полианилин, углеродные нанотрубки, оксид марганца, композиты, суперконденсаторы.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56742.5103k

Полианилин (ПАНИ) обладает несколькими окислительно-восстановительными состояниями [1], что делает его перспективным материалом для электродов суперконденсаторов. ПАНИ химически стоек, стабилен на воздухе, не токсичен, прост в получении и обладает низкой стоимостью. Введение в матрицу ПАНИ углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к значительному повышению электропроводности, удельной площади поверхности, механической прочности [2,3]. При этом УНТ обладают низким значением удельной емкости (10–100 F/g [3]). Декорирование их поверхности оксидом марганца (теоретическая емкость MnO_2 1370 F/g [4]) позволяет повысить емкостные характеристики в несколько раз [5–7]. Так же известно, что электродные материалы на основе ПАНИ и MnO_x показывают высокие емкостные характеристики [8]. В данной работе проведено сравнительное исследование электрохимических характеристик композитов на основе ПАНИ, а также исходных и декорированных наночастицами оксида марганца многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

В работе использовались многостенные углеродные нанотрубки марки МУНТ-1 (ИК СО РАН) с характерным внешним диаметром 8 nm и длиной 5–25 μm . Декорированные оксидом марганца МУНТ (МУНТ@ MnO_x) получали методом, описанным в [7].

Синтез композитов полианилина с МУНТ и МУНТ@ MnO_x (ПАНИ/МУНТ и ПАНИ/МУНТ@ MnO_x) осуществлялся методом химической окислительной полимеризации анилина в присутствии 1M рениевой кислоты ($HReO_4$). Выбор рениевой кислоты обусловлен нестабильностью оксида марганца в среде соляной

кислоты, традиционно применяемой при синтезе ПАНИ. Непосредственно перед синтезом композитов нанотрубки диспергировали ультразвуком в водном растворе $HReO_4$ в течение 1 h. К суспензии добавляли свежеперегнанный анилин и еще 30 min обрабатывали ультразвуком. Массовое соотношение УНТ:анилин равно 1:9. Полученную суспензию охлаждали на ледяной бане до 0°C. Для инициации полимеризации к этой суспензии при постоянном перемешивании по каплям добавляли водный раствор персульфата аммония. Молярное соотношение персульфат аммония:анилин — 1:1. Синтез проводился на ледяной бане при перемешивании магнитной мешалкой в течение 1 h. Продукт реакции многократно промывался дистиллированной водой, этиловым спиртом и ацетоном, после чего высушивался на воздухе при комнатной температуре.

Электроды для электрохимических испытаний формировались прессованием композитов на платиновый токосъемник под давлением в 10 МПа. Электрохимические измерения проводились на потенциостате Р-40Х (Элинс, Россия). Исследования проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым противозлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве электролита использовалась 1M HCl. Измерения методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводились в диапазоне напряжения от 0 до 800 mV (относительно Ag/AgCl). Измерения в гальваностатическом режиме осуществлялись при плотностях тока заряда/разряда от 0.5 до 5 A/g. После достижения потенциала 800 mV на электроде при заряде в гальваностатическом режиме, проводился заряд в потенциостатическом режиме при данном напряжении в течение 30 min. Это необходимо для более полного

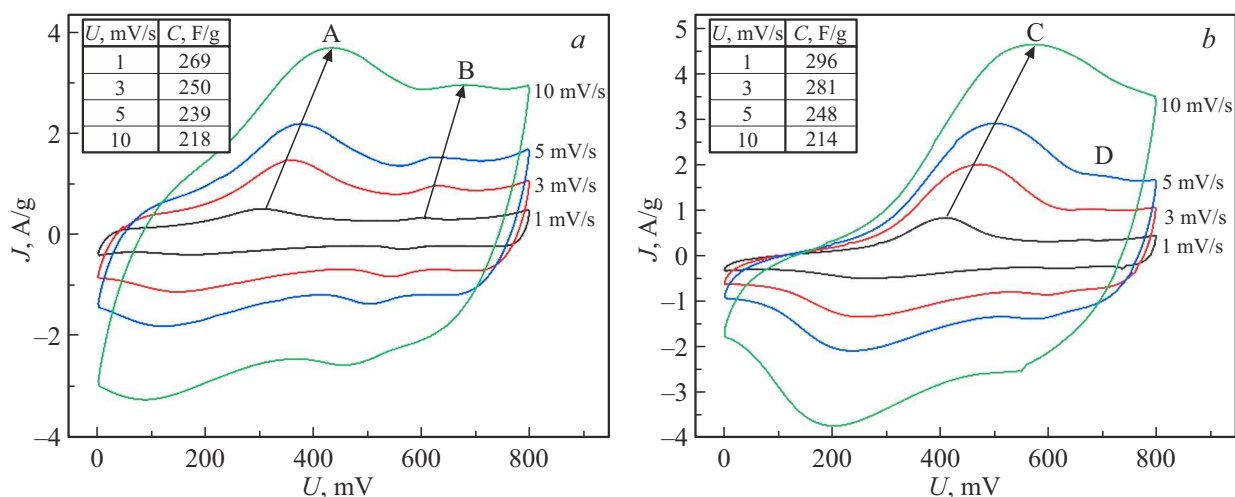


Рис. 1. ЦВА-зависимости, измеренные при различных скоростях развертки потенциала: *a* — ПАНИ/МУНТ и *b* — ПАНИ/МУНТ@MnO_x.

заряда электрода, обладающего псевдоемкостью. После этого электрод разряжали в гальваностатическом режиме до 0 мВ. Значения удельной емкости по результатам ЦВА и гальваностатических измерений рассчитывались по методикам, описанным в [9]. Удельная проводимость композитов измерялась четырехзондовым методом.

Вольт-амперограммы полученных композитов (рис. 1) обладают пиками, характерными для материалов, обладающими псевдоемкостью. Для ПАНИ/МУНТ пики А и В (рис. 1, *a*) на зарядной ветви ЦВА соответствует окислительно-восстановительной реакции (ОВР) лейкоэмералдин/эмералдин и образованию пары *n*-бензохинон/гидрохинон, соответственно [10]. На вольтамперограмме ПАНИ/МУНТ@MnO_x (рис. 1, *b*) пик С, наиболее вероятно, является комбинацией ОВР лейкоэмералдин/эмералдин ПАНИ и ОВР оксида марганца (IV) с ионами электролита. Последняя проявлялась при 500–600 мВ на МУНТ/MnO_x, подверженных воздействию рениевой кислоты [7]. Пик С смещен в положительную область потенциалов примерно на 100 мВ относительно пика А на ЦВА характеристике ПАНИ/МУНТ. Этот сдвиг связан с сильными окислительными свойствами оксида марганца. Пик D (аналог пика В) виден только при малых скоростях развертки потенциала, и он так же смещен в положительную область. При увеличении скорости развертки на зарядной ветви ЦВА пики смещаются вправо, а на разрядной ветви — влево, что является закономерным. При этом наблюдается линейная зависимость между током окислительно-восстановительных пиков и скоростью сканирования. Значение удельной емкости для ПАНИ/МУНТ@MnO_x при малых скоростях развертки выше, чем у ПАНИ/МУНТ (вставки на рис. 1, *a* и *b*). Однако при скорости развертки 10 мВ/с значения удельной емкости композитов практически совпадают. Это может быть связано с разной скоростью ОВР в

ПАНИ и MnO_x, а также различной проводимостью и морфологией материалов.

Циклическая стабильность материалов исследовалась в гальваностатическом режиме при плотностях тока 5 А/г. Электрод заряжали до 800 мВ и разряжали до 0 В без дозарядки в потенциостатическом режиме. На рис. 2 приведены результаты этих измерений, а также вид ЦВА кривых при различных скоростях развертки после испытаний (рис. 2 вставки). Для обоих композитов снижение удельной емкости составило около 13%. Высота пиков В и D после 1000 циклов заряда/разряда остается практически неизменной. В то же время высота пиков А и С значительно снижается. Это свидетельствует о неполной обратимости данных ОВР, что проявляется в уменьшении удельной емкости материала.

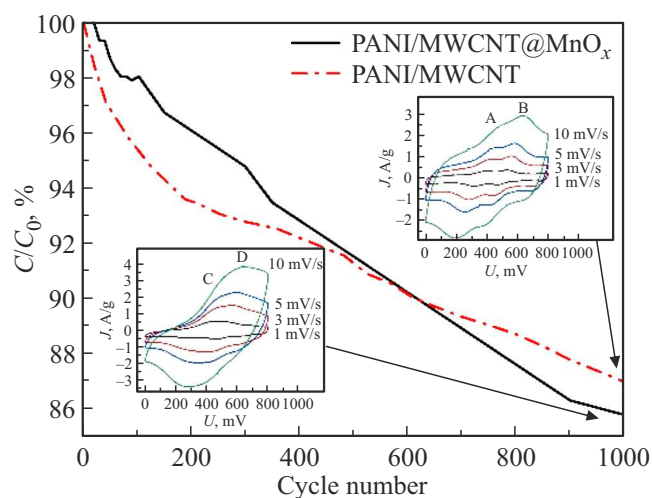


Рис. 2. Циклическая стабильность композитов ПАНИ/МУНТ и ПАНИ/МУНТ@MnO_x. На вставках: ЦВА-зависимости после 1000 циклов заряд/разряд.

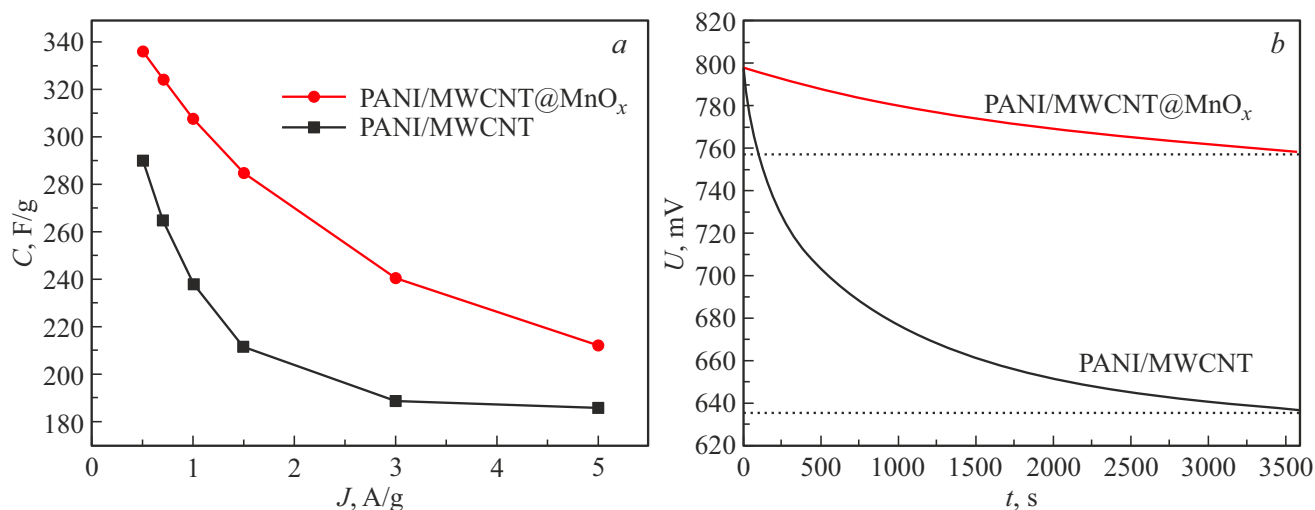


Рис. 3. *a* — зависимость удельной емкости ПАНИ/МУНТ и ПАНИ/МУНТ@MnO_x, *b* — кривые саморазряда электродов ПАНИ/МУНТ и ПАНИ/МУНТ@MnO_x.

На рис. 3, *a* приведена зависимость удельной емкости материалов от плотности тока разряда в гальваностатическом режиме. Значение удельной емкости для ПАНИ/МУНТ@MnO_x в среднем на 19% выше, чем у композита на исходных нанотрубках. Это свидетельствует о заметной роли оксида марганца в обеспечении псевдоемкости электродного материала.

На рис. 3, *b* показано снижение потенциала на электродах за 1 h при саморазряде (в гальваностатическом режиме при отсутствии токовой нагрузки). Измерения проводились после 30 min дозарядки электрода в потенциостатическом режиме при потенциале 800 mV. Как видно, падение напряжения для ПАНИ/МУНТ@MnO_x составило всего 5%, в то время как напряжение на электроде ПАНИ/МУНТ снизилось на 20%. Саморазряд суперконденсаторов может быть вызван фарадеевскими реакциями, омической утечкой или перераспределением заряда [11]. Удельная проводимость композита ПАНИ/МУНТ@MnO_x, измеренная четырехзондовым методом, на порядок меньше удельной проводимости ПАНИ/МУНТ (0.01 и 0.12 S/cm, соответственно), что связано с низкой проводимостью MnO_x. Это снижает вероятность омической утечки в ПАНИ/МУНТ@MnO_x.

Таким образом, в работе синтезированы композиты ПАНИ/МУНТ и ПАНИ/МУНТ@MnO_x и исследованы их основные электрохимические характеристики. Удельная емкость обоих композитов снижается на ~13% после 1000 циклов заряда/разряда за счет неполной обратимости ОВР лейкоэмералдин/эмералдин в ПАНИ. Использование при синтезе композита МУНТ, декорированных наночастицами оксида марганца обеспечивает увеличение удельной емкости в среднем на 19% при различных токах разряда за счет дополнительных фарадеевских процессов. Улучшение характеристики саморазряда у ПАНИ/МУНТ@MnO_x может быть обусловлено снижением вероятности омической утечки

ки вследствие низкой удельной проводимости оксида марганца.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10030, <https://rscf.ru/project/23-22-10030/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.V. Panasenko, M.O. Bulavskiy, A.A. Iurchenkova, Y. Aguilar-Martinez, F.S. Fedorov, E.O. Fedorovskaya, B. Mikladal, T. Kallio, A.G. Nasibulin. *J. Power Sources* **541**, 231691 (2022). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231691
- [2] H.N. Heme, M.S.N. Alif, S.M.S.M. Rahat, S.B. Shuchi. *J. Energy Storage* **42**, 103018 (2021). DOI: 10.1016/j.est.2021.103018
- [3] Yu.M. Volkovich. *Russ. J. Electrochem.* **57**, 4, 311 (2021). DOI: 10.1134/S1023193521040108
- [4] J. Iqbal, M.O. Ansari, A. Numan, S. Wageh, A. Al-Ghamdi, M.G. Alam, P. Kumar, R. Jafer, S. Bashir, A.H. Rajpar. *Polymers* **12**, 12, 2918 (2020). DOI: 10.3390/polym12122918
- [5] S. Khamsanga, M.T. Nguyen, T. Yonezawa, P.T.R. Pornprasertsuk, P. Pattanauwat, A. Tuantranont, S. Siwamogsatham, S. Kheawhom. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 13, 4689 (2020). DOI: 10.3390/ijms21134689
- [6] J. Zhu, D. Zhang, Z. Zhu, Q. Wu, J. Li. *Ionics* **27**, 9, 3699 (2021). DOI: 10.1007/s11581-021-04139-1
- [7] P.M. Korusenko, S.N. Nesov. *Appl. Sci.* **12**, 12827 (2022). DOI: 10.3390/app122412827

- [8] V.V. Abalyaeva, O.N. Efimov, N.N. Dremova, E.N. Kabachkov. Russ. J. Electrochem. **57**, 10, 996 (2021). DOI: 10.1134/S1023193521080036.
- [9] S.N. Karri, S.P. Ega, V. Perupogu, P. Srinivasan. Chem. Select **6**, 2576 (2021). Doi.org/10.1002/slct.202100513
- [10] F.C.R. Ramirez, P. Ramakrishnan, Z.P. Flores-Payag, S. Shanmugam, C.A. Binag. Synthetic Metals **230**, 65 (2017). DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.05.005
- [11] Z. Wang, X. Chu, Z. Xu, H. Su, F. Liu, B. Gu, H. Huang, D. Xiong, H. Zhang, W. Deng, H. Zhang. J. Mater. Chem. A **7**, 8633 (2019). DOI: 10.1039/c9ta01028a

Редактор Т.Н. Василевская