

УДК 544.076.32(54.05+543.55)

DOI: 10.15372/ChUR2019184

Влияние условий получения нанокомпозитных электродных материалов Mn_xO_y /МУНТ на их электроемкостные характеристики

Г. Ю. СИМЕНЮК¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}, Е. В. КАЧИНА¹, В. М. ПУГАЧЕВ², В. Г. ДОДОНОВ²,
А. Р. ГАЙНУТДИНОВ², Е. С. ПОМЕСЯЧНАЯ²

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Восстановлением водного раствора $KMnO_4$ на поверхности углеродных материалов (матрицы) получены наноструктурированные композиты Mn_xO_y /МУНТ с массовым соотношением Mn/МУНТ, равным 2 : 98, 5 : 95, 10 : 90 при температурах 25, 60 и 80 °С соответственно. В качестве углеродной матрицы использовали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ): неозонированные (МУНТ-1) и озонированные (МУНТ-2). Нанокомпозиты исследовали методами рентгенофазового анализа, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и комплексом электрохимических методов. Рассмотрено влияние условий получения нанокомпозитов (температура, ультразвуковое излучение) и содержания наполнителя на их электроемкостные характеристики. Установлено, что оптимальное соотношение Mn/МУНТ составляет 5 : 95, при возрастании содержания оксидов марганца (Mn/МУНТ \approx 10 : 90) и скоростях сканирования потенциала более 40 мВ/с электрическая емкость некоторых образцов меньше, чем у исходных углеродных нанотрубок. Для образцов, содержащих неозонированные нанотрубки, наиболее высокая емкость наблюдалась для материалов, полученных при 80 °С; для озонированных образцов оптимальная температура процесса составила 60 °С. Для оптимизированных по составу и условиям получения образцов удельная электрическая емкость в асимметричных ячейках превышает удельную электрическую емкость электродов на основе исходных матриц в 1.5–2.9 раза. Методами гальваностатического заряда-разряда и импедансометрии установлено, что электрохимические ячейки с нанокомпозитными электродами имеют более высокую емкость и низкое внутреннее сопротивление. Обнаружено, что обработка реакционной среды ультразвуком при получении нанокомпозитов приводит к ухудшению электроемкостных характеристик и к заметному увеличению внутреннего сопротивления ячеек, особенно активной составляющей импеданса.

Ключевые слова: нанокомпозиты, оксиды марганца, многослойные углеродные нанотрубки, электродные материалы, суперконденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические системы накопления энергии, включая батареи, суперконденсаторы (СК) и топливные элементы, для которых эффективность накопления, сохранения и передачи энергии определяется процессами на границе раздела фаз электрод/электролит, занимают домини-

рующие позиции среди различных систем аккумуляции электрической энергии [1]. Наибольший интерес представляют СК, которые благодаря высокой удельной емкости, мощности, высокой скорости процессов заряда-разряда, длительного срока эксплуатации, долговечности и надежности перспективны для использования в изделиях портативной бытовой электроники,

компьютерных системах, блоках резервной памяти, в гибридных электромобилях и других электрических транспортных средствах, для рекуперации энергии торможения, в качестве бесперебойных источников питания и т. д. [1–3].

К настоящему времени разработано множество электродных материалов СК, в значительной мере определяющих их эффективность: углеродные материалы, соединения переходных металлов, проводящие полимеры [3–5]. Наиболее широко используемый электродный материал СК – активированный уголь, обладающий достаточно высокой удельной площадью поверхности ($S_{уд}$). Однако, величина удельного заряда, накапливаемого на границе раздела С/электролит, ограничена, так как не все поры доступны для ионов электролита, поэтому эффективная поверхность всегда ниже $S_{уд}$, что приводит к снижению удельных значений емкости и накопленной энергии [4, 5]. Оксидные материалы, обладающие высокими теоретическими значениями pseudocapacity, имеют, как правило, низкую электропроводность, невысокую удельную поверхность, транспорт ионов электролита происходит только к внешней поверхности оксидов, поэтому их электрохимическая активность существенно ниже теоретически возможной [5].

Передовой подход к увеличению плотности энергии СК – гибридизация электродных материалов, т. е. создание композитных электродов [6–10]. Нанесение оксидных или гидроксидных высокопseudocapacity материалов на поверхность С-матрицы с формированием их в виде нанотолщинных островковых пленок нанометрового размера, декорирующих поверхность без блокировки пор, т. е. с увеличением удельной поверхности активной фазы наполнителя по сравнению с $S_{уд}$ при “гомогенной” кристаллизации, должно повышать их электрохимическую активность как по причине роста $S_{уд}$, так и в связи с размерной зависимостью окислительно-восстановительного потенциала [11, 12]. Более того, в гибридных материалах “углеродная матрица/оксиды(гидроксиды) переходных металлов” могут создаваться условия для увеличения емкости и плотности энергии СК на их основе вследствие синергетического сочетания емкости двойного электрического слоя, сформированного на не закрытых нанопленками участках поверхности С-матриц, и значительного вклада pseudocapacity оксидных нанофаз переходных металлов, обусловленного протеканием Фарадеевских окислительно-восстановительных процессов в исследуемом потенциальном окне.

Смешанные оксиды Mn_xO_y представляют большой интерес [9, 12–16] в качестве pseudocapacity электродного материала СК. Так, наличие у марганца нескольких степеней окисления (от 0 до +7) обеспечивает расширение диапазона изменения потенциалов, при которых возможны различные электрохимические реакции. Емкость оксидов марганца обусловлена в основном pseudocapacity, что связано с обратимыми окислительно-восстановительными переходами с обменом протонов и/или катионов с электролитом, а также с переходами между Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III) и Mn(VI)/Mn(IV) в пределах соответствующего потенциального окна.

Цель настоящей работы – разработка способов получения наноструктурированных композитов (НК) на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), поверхность которых декорирована нанокристаллитами оксидов марганца, и исследование их форморазмерных и емкостных характеристик для оптимизации условий получения, состава гибридных электродов СК и увеличения их электроемкостных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе получены НК Mn_xO_y /МУНТ на основе многослойных углеродных нанотрубок, наполненных наноразмерными кристаллитами оксидов марганца с массовым соотношением Mn/МУНТ, равным 2 : 98, 5 : 95, 10 : 90. В качестве углеродной матрицы использовали неозонированные (МУНТ-1) и озонированные (МУНТ-2) образцы углеродных нанотрубок.

Многослойные углеродные нанотрубки синтезированы пиролизом пропан-бутановой смеси в присутствии катализаторов [17]. Для удаления примесей катализатора МУНТ-1 обрабатывали смесью кислот (HCl, HNO₃). Удельная площадь поверхности МУНТ составляла 250 м²/г, внешний диаметр трубок 10–20 нм, внутренний диаметр – 3–10 нм. Для функционализации поверхности углеродные нанотрубки подвергали обработке озоном. Условия озонирования МУНТ-1 приведены в работе [11].

Наноконпозиты получали восстановлением растворов прекурсора KMnO₄ активными электронодонорными центрами на поверхности углеродной матрицы без введения дополнительных восстанавливающих веществ. Синтез проводили при температурах 25, 60 и 80 °С. В ряде экспериментов получение НК осуществляли при воздействии ультразвукового (УЗ) излучения с ис-

пользованием УЗ-ванны СТ-406 (мощность 50 Вт, частота 28 кГц).

Методика получения нанокompозитных электродных материалов Mn_xO_y /МУНТ

Нанокompозитные электродные материалы НК1 и НК2 на основе углеродных матриц МУНТ-1 и МУНТ-2 соответственно с заданным массовым соотношением компонентов получали следующим образом: в колбу вместимостью 25 мл приливали необходимое количество раствора 0.01 М $KMnO_4$ и вносили навеску углеродных нанотрубок для получения композитов с заданным соотношением компонентов. Образцы НК1-5:95-25°C и НК2-5:95-25°C получали при массовом соотношении Mn /МУНТ, равном 5 : 95, температуре 25 °С в течение 48 ч. Образцы НК1-5:95-УЗ и НК2-5:95-УЗ были приготовлены при действии в процессе восстановления УЗ-излучения, температуре реакционной среды 34–35 °С; время реакции 120 мин. Использование УЗ-излучения позволило увеличить скорость процесса восстановления перманганата калия углеродными нанотрубками в 24 раза. Образцы НК2-2:98-60°C; НК1-5:95-60°C; НК2-5:95-60°C; НК2-10:90-60°C получали при температуре 60 °С в течение 60 мин. Образцы НК2-2:98-80°C; НК1-5:95-80°C; НК2-5:95-80°C; НК2-10:90-80°C получали при температуре 80 °С в течение 30 мин. Время окончания реакции фиксировали по обесцвечиванию раствора. Затем образцы промывали дистиллированной водой, отфильтровывали и выдерживали в течение 2 ч при температуре 105–110 °С до постоянной массы.

Методы исследования

Наноструктурированные композиты исследовали различными физико-химическими методами. Фазовые составы – методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре “Дифрей 401” (Россия) с использованием железного анода в качестве источника рентгеновского излучения с длиной волны характеристического излучения $\lambda(FeK_{\alpha}) = 1.937 \text{ \AA}$. Функции распределения неоднородностей по размерам (массовые) в исходных С-матрицах и углерод-матричных композитах рассчитывали по спектрам малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), зарегистрированным на приборе КРМ-1 (Россия).

Электроемкостные характеристики (удельную емкость, внутреннее сопротивление и др.) полученных в работе НК определяли в асимметричных ячейках СК комплексом электрохимических методов анализа: циклической вольтамперометрией (ЦВА), хронопотенциометрией, импедансометрией на потенциостате-гальваностате Parstat 4000 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 приведены дифрактограммы МУНТ и нанокompозитов Mn_xO_y /МУНТ на их основе с массовым соотношением Mn /МУНТ, равным 5 : 95.

Видно, что дифрактограммы для НК-образцов и МУНТ существенно различаются. Для НК появляются широкие рефлексии в области 44–

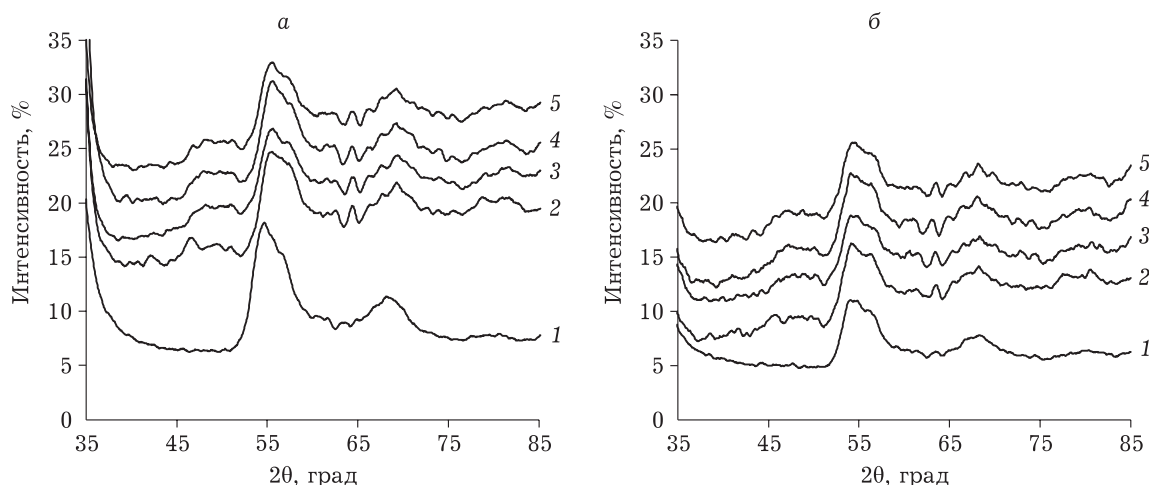


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – неозонированные МУНТ-1 (1) и композиты (2 – НК1-5:95-25°C; 3 – НК1-5:95-УЗ; 4 – НК1-5:95-60°C; 5 – НК1-5:95-80°C); б – озонированные МУНТ-2 (1) и композиты (2 – НК2-5:95-25°C; 3 – НК2-5:95-УЗ; 4 – НК2-5:95-60°C; 5 – НК2-5:95-80°C).

53° по 2 θ ; рефлекс при $\approx 60^\circ$ по 2 θ , который наиболее проявляется для образцов, полученных при воздействии УЗ и при 60 °С; отчетливый рефлекс при 63° по 2 θ фиксируется для всех НК. Интенсивность основного рефлекса от матрицы

при 53–57° по 2 θ заметно уменьшается. Широкий рефлекс матрицы при 65–70° по 2 θ для всех композитов имеет относительно более высокую интенсивность, и на нем проявляются пики, обусловленные оксидами марганца. Аналогич-

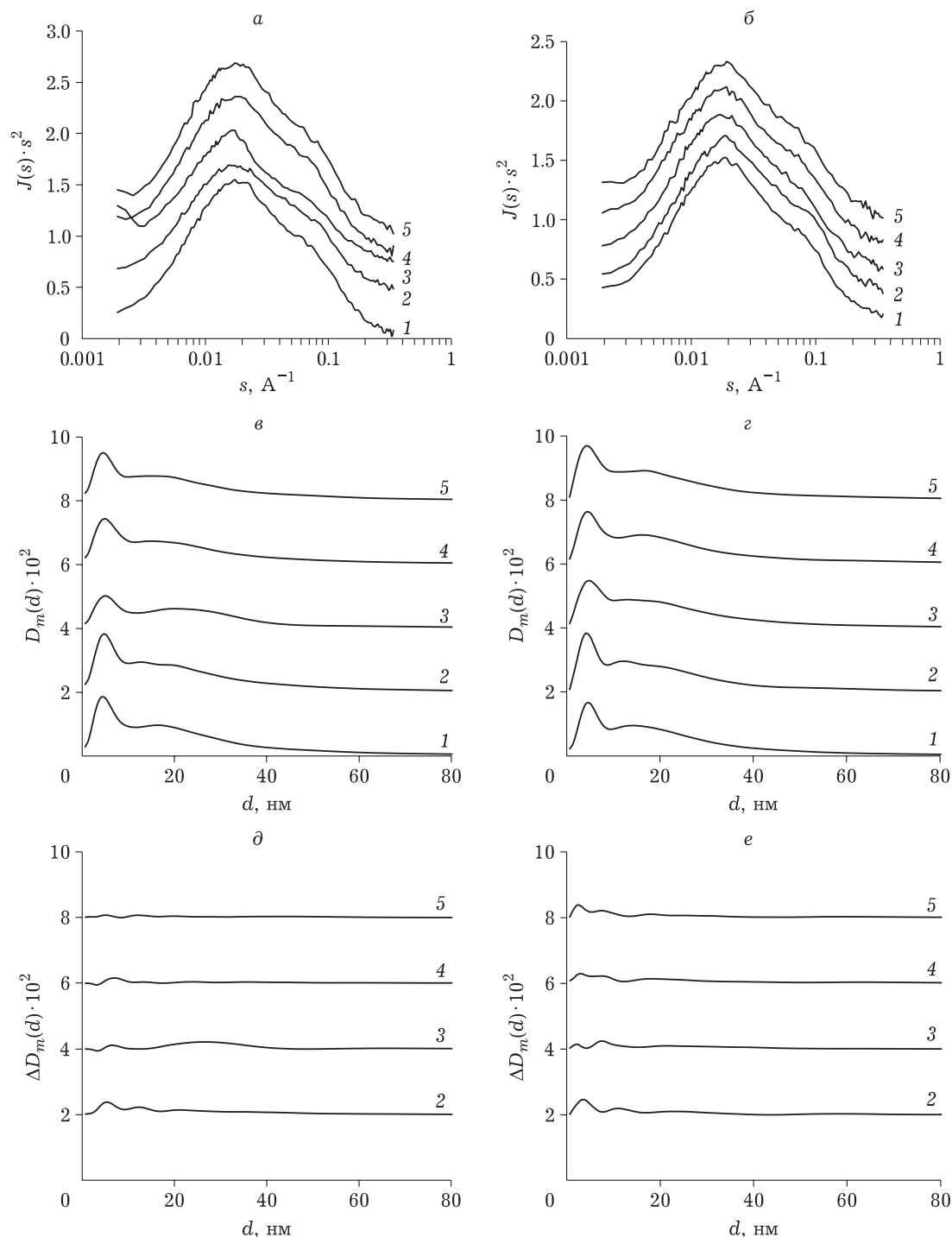


Рис. 2. Экспериментальные спектры МУРР (а, б), функции распределения неоднородностей по размерам (в, з) и разностные функции (д, е): а, в, д – неозонированные МУНТ-1 (1) и композиты (2 – НК1-5:95-25°С; 3 – НК1-5:95-УЗ; 4 – НК1-5:95-60°С; 5 – НК1-5:95-80°С); б, з, е – озонированные МУНТ-2 (1) и композиты (2 – НК2-5:95-25°С; 3 – НК2-5:95-УЗ; 4 – НК2-5:95-60°С; 5 – НК2-5:95-80°С).

ная ситуация наблюдается и для рефлекса матрицы в области $75-85^\circ$ по 2θ . Для композита НК1-5:95-25 $^\circ$ C также проявляются рефлексы при 41.9 , 46.2 и 78.4° по 2θ .

По базам рентгенографических данных в рассматриваемой области 2θ должны (при их наличии) фиксироваться рефлексы от основных кристаллографических конфигураций, характерных для оксидов марганца: MnO орторомбической и кубической сингонии; Mn_2O_3 с орторомбической, гексагональной и кубической кристаллической решетками; MnO_2 (гексагональная, кубическая, орторомбическая, тетрагональная кристаллические решетки) и Mn_3O_4 (кубическая, орторомбическая и тетрагональная кристаллические решетки). Таким образом, для оксидов марганца в исследуемом диапазоне углов много рефлексов, особенно для смешанного оксида Mn_3O_4 .

Согласно данным [6], при восстановлении Mn-содержащих соединений углеродной матрицей образуются преимущественно оксиды трех- и/или четырехвалентного марганца Mn_2O_3 и MnO_2 . Марганец способен образовывать оксиды, в которых он проявляет различную степень окисления с разными типами кристаллических решеток, поэтому идентификация его оксидных фаз, тем более в наноразмерном состоянии, по рентгенодифракционным данным затруднительна. Можно лишь уверенно говорить о многофазности продуктов и о том, что озонирование МУНТ-матриц не оказывает существенного влияния на их фазовый состав. В дальнейшем планируется изучение полученных НК методом рентгеновской электронной спектроскопии, которая позволит оценить валентное состояние марганца в оксидах.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР)

Экспериментальные спектры МУРР для исходных МУНТ-1, озонированных МУНТ-2 и композитов на их основе с массовым соотношением Mn/МУНТ, равным 5 : 95, представлены на рис. 2, а, б. Видно, что профили рассеяния для НК повторяют профили матриц, особенно для озонированных образцов. Для неозонированных образцов – у НК1, полученных при воздействии УЗ-излучения, – в области неоднородностей относительно крупных размеров наблюдается максимум, который отсутствует для других НК и исходной матрицы МУНТ-1. На основании полученных спектров МУРР были рассчитаны функции распределения неоднородностей по разме-

рам (см. рис. 2, в, г) и разностные функции (см. рис. 2, д, е).

Видно, что профили функций распределения неоднородностей по размерам в НК и исходных матрицах различаются незначительно, и в то же время интенсивности спектров МУРР выше у НК. Это свидетельствует о декорировании внутренней и внешней поверхности углеродных нанотрубок слоем наночастиц наполнителя. Первый максимум на функциях распределения неоднородностей по размерам расположен при ≈ 4.0 нм, что соответствует средним значениям внутреннего диаметра многослойных нанотрубок. Частичное заполнение каналов С-трубок наночастицами оксидов марганца приводит к возрастанию интенсивности спектров МУРР в отвечающем этой области размеров диапазоне углов ввиду более высокой, нежели у углерода, электронной плотности Mn_xO_y .

Электрохимическое исследование нанокompозитных материалов в ячейке СК

Электрохимические исследования проводили методами ЦВА, гальваностатического заряда-разряда и импедансометрии. Исследование исходных МУНТ в качестве электродных материалов проводили в ячейках симметричной конструкции, в которых рабочий электрод и противэлектрод идентичны. Нанокompозитные электродные материалы анализировали с использованием асимметричной конструкции ячейки, в которой рабочий электрод выполнен на основе НК, противэлектрод – исходная матрица. Сканирование потенциала проводили в диапазоне от -1 до $+1$ В при различных скоростях развертки потенциала в интервале $10-160$ мВ/с. В качестве электролита использовали раствор 6 М КОН, который получали непосредственно перед сборкой ячейки, титр раствора устанавливали по раствору 0.1 М HCl. В качестве сепаратора использовали Нафион. Подробная методика эксперимента и конструкция ячейки приведены в работах [8, 13].

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)

Неозонированные образцы. На рис. 3 представлены кривые ЦВА исходных неозонированных МУНТ-1 и НК1 на их основе с массовым соотношением Mn/МУНТ, равным 5 : 95, при скоростях сканирования 10 , 20 , 40 и 80 мВ/с.

Видно, что для асимметричных ячеек с НК-электродами в заданном потенциальном окне наблюдается несколько псевдоемкостных пи-

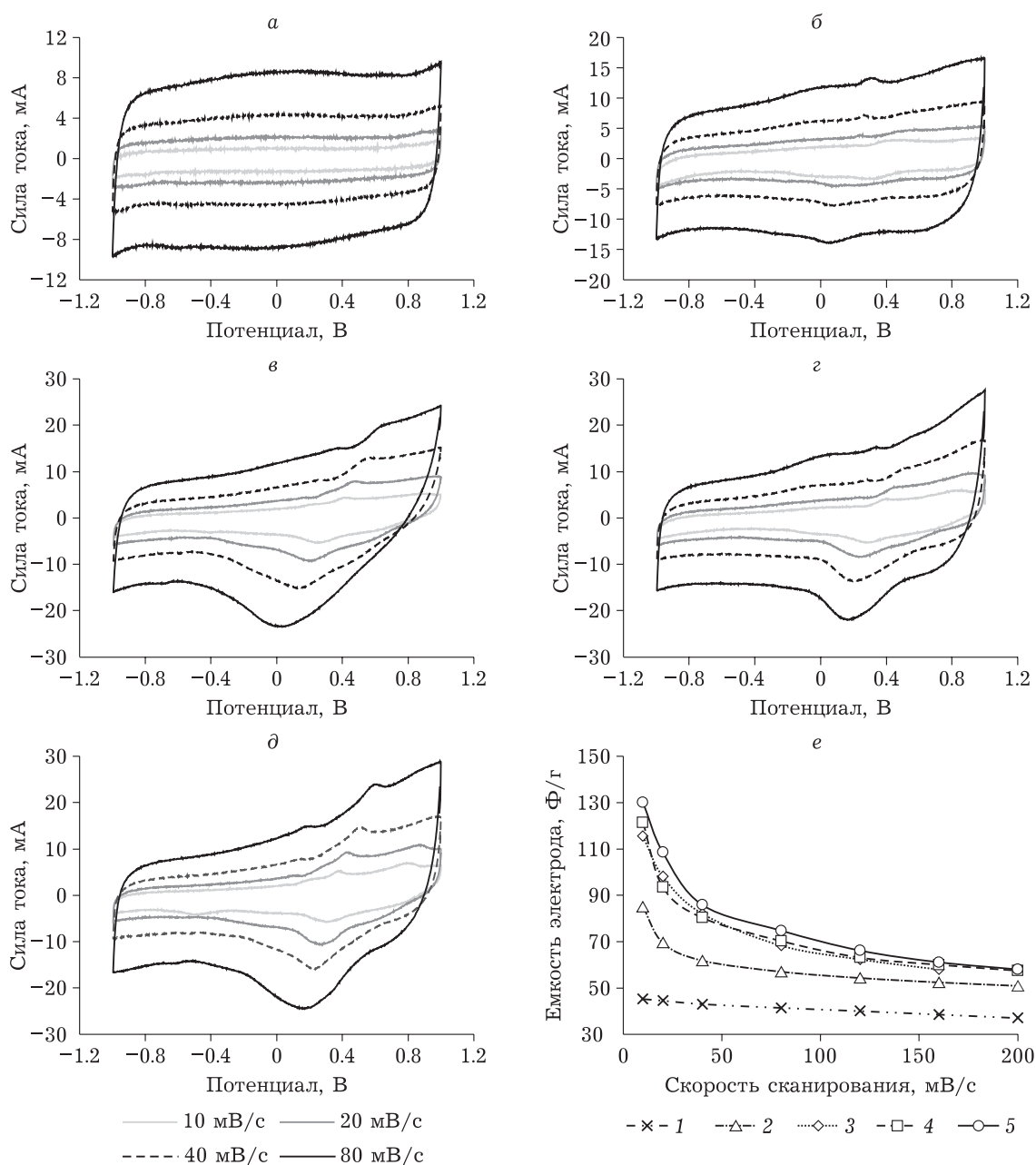


Рис. 3. Кривые ЦВА: а – симметричной ячейки СК с электродами на основе МУНТ-1; б–д – асимметричной ячейки с нанокompозитными рабочими электродами, полученными при температурах 25 (б), 35, УЗ (в), 60 (г), 80 °С (д); е – зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала (1 – МУНТ-1; 2 – НК1-5:95-25°С; 3 – НК1-5:95-УЗ; 4 – НК1-5:95-60°С; 5 – НК1-5:95-80°С).

ков, положения которых зависят от условий получения НК и скорости сканирования потенциала. Следует отметить, что с увеличением скорости сканирования до 160 мВ/с пики также фиксируются, но интенсивность уменьшается. Следовательно, электрохимические превращения соединений марганца отчасти осуществляются, доступ к оксидам марганца ионов электролита обеспечен, а высокодисперсное состояние оксидов марганца не приводит к пол-

ному кинетическому торможению электрохимических реакций.

Удельные емкости электродов, рассчитанные по площади кривых ЦВА, представлены на рис. 3, е. Видно, что емкости НК-электродов значительно превышают емкость электродов на основе исходных МУНТ-1, особенно при низких скоростях сканирования. Наиболее высокая емкость у композитного электродного материала, полученного восстановлением KMnO_4 матрицей

МУНТ-1 при 80 °С. Незначительно уступают им композитные электроды, полученные при 60 °С и под воздействием УЗ.

В случае неозонированной матрицы наименее эффективным способом оказалось получение НК при комнатной температуре, однако даже при неоптимизированных условиях емкость композитного электрода почти в два раза превышает емкость исходных неозонированных нанотрубок. При скорости сканирования 10 мВ/с емкости композитных электродов в 1.8–2.9 раза выше емкости исходных неозонированных МУНТ-1.

Озонированные образцы. Для асимметричных ячеек с нанокompозитными электродами

на основе озонированных МУНТ-2, с содержанием марганца в композитах $Mn/МУНТ-2 = 5 : 95$, наименьшая емкость также наблюдалась при нанесении оксидов марганца на поверхность углерода при 25–35 °С, под воздействием и без воздействия УЗ. Наиболее высокая емкость наблюдается для электродного материала, полученного при 60 °С. Так, при скорости сканирования 10 мВ/с емкости композитных электродов в 1.9–2.6 раза выше емкости исходных озонированных МУНТ-2. Следует отметить, что для неозонированных образцов НК1 емкость выше, чем для озонированных НК2, в то время как емкость исходных МУНТ-1 незначительно усту-

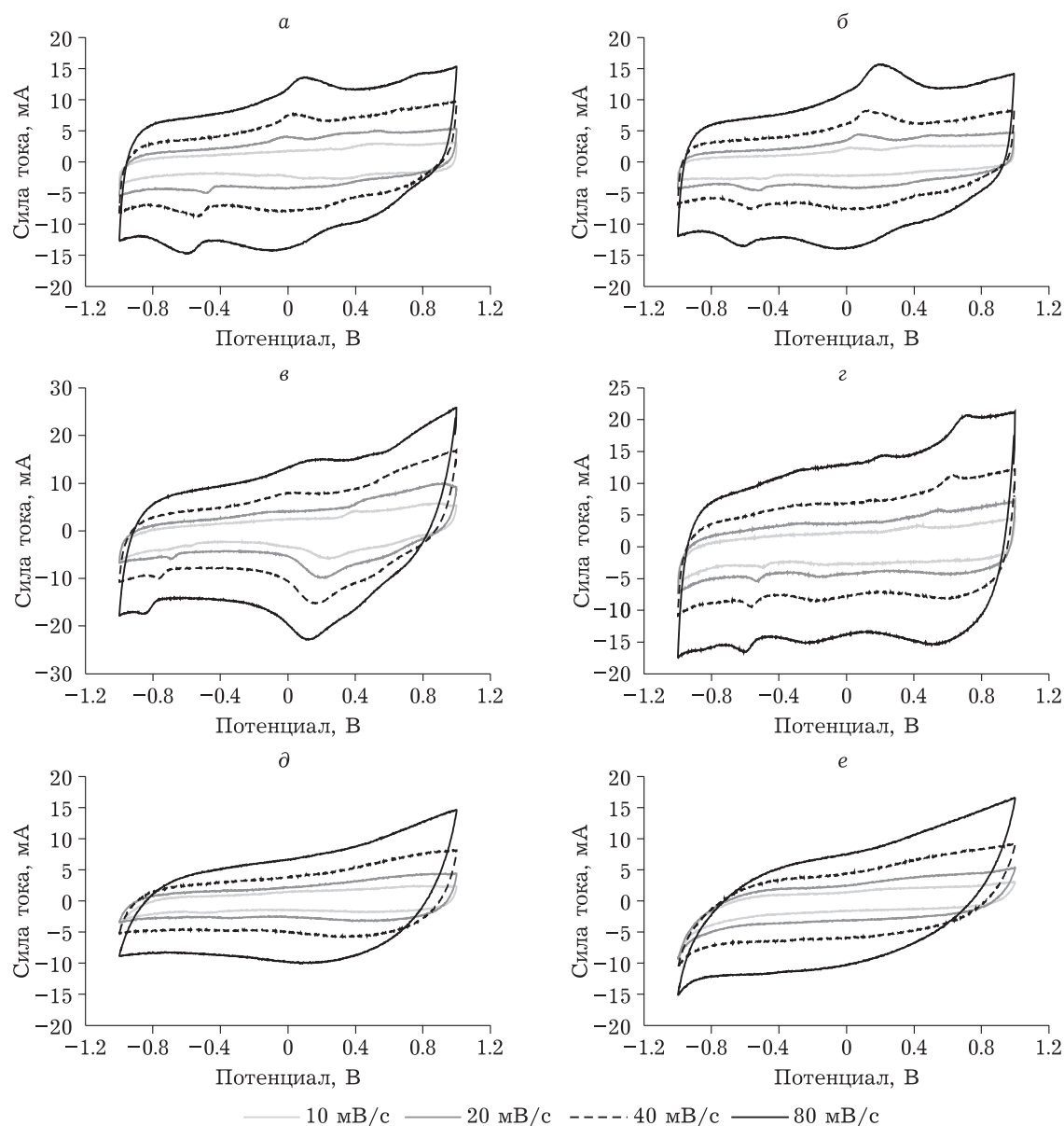


Рис. 4. Кривые ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе НК: а – НК2-2:98-60°С; б – НК2-2:98-80°С; в – НК2-5:95-60°С; г – НК-5:95-80°С; д – НК2-10:90-60°С; е – НК2-10:90-80°С.

пает емкости МУНТ-2; последнее вследствие увеличения при озонировании количества кислородсодержащих групп, способных участвовать в Фарадеевских процессах.

Изучено влияние концентрации марганца в композитах НК2 и температуры получения (60 и 80 °С) на их емкостные характеристики. Кривые ЦВА асимметричных ячеек представлены на рис. 4, по которым рассчитывали емкости электродных материалов при различных скоростях сканирования потенциала (рис. 5.)

Видно, что оптимальное соотношение компонентов в НК Mn_xO_y /МУНТ-2 отвечает Mn /МУНТ-2 = 5 : 95. Композиты с соотношением компонентов Mn /МУНТ-2, равным 2 : 98, незначительно уступают им по емкости (в 1.2–1.4 раза). При этом на ЦВА-кривых отчетливо проявляются псевдоемкостные пики, обусловленные окислительно-восстановительными взаимопревращениями оксидно-гидроксидных фаз марганца в заданном потенциальном окне от –1 до +1 В. При увеличении содержания марганца в композитах (Mn /МУНТ-2 = 10 : 90) емкостные характеристики ухудшаются, псевдоемкостные пики практически не проявляются, общая удельная емкость падает. Особенно это очевидно для образца, полученного при температуре 60 °С: при скорости сканирования потенциала 40 мВ/с его емкость сопоставима с емкостью исходной матрицы, а при скорости сканирования потенциала 80 мВ/с даже в 1.1 раза, меньше по сравнению с исходной матрицей МУНТ-2, также заметно уменьшается величина заряда в катодной области (см. рис. 5, а).

Исследование процессов заряда-разряда при постоянном токе

Хронопотенциометрические исследования проводили для всех симметричных ячеек с электродами на основе МУНТ-1 и МУНТ-2 и асимметричных ячеек с рабочими электродами на основе НК Mn_xO_y /МУНТ-1 и Mn_xO_y /МУНТ-2, при силе тока (± 10 мА) и времени разрядки/зарядки 10 с. На основании заряд-разрядных кривых рассчитывали внутреннее сопротивление и емкость электродов. Результаты представлены в табл. 1.

Видно, что емкость асимметричных ячеек с композитными электродами выше, чем у симметричных ячеек с исходными МУНТ-1 и МУНТ-2. Также обнаружено, что при использовании в качестве рабочих электродов НК-материалов внутреннее сопротивление ячеек уменьшается в 1.5–2 раза. Исключение составляют НК1-УЗ и НК2-УЗ, полученные при воздействии УЗ; внутреннее сопротивление ячейки при их использовании, наоборот, растет. Это может быть обусловлено увеличением дефектности структуры МУНТ при озонировании, с последующим разрушением под воздействием УЗ. Результаты согласуются с данными ЦВА: наиболее высокая емкость у композитов, полученных при температурах 60 и 80 °С.

Электрохимическая импедансная спектроскопия

Данные по изучению ячеек СК методом импедансометрии (в потенциостатическом режиме)

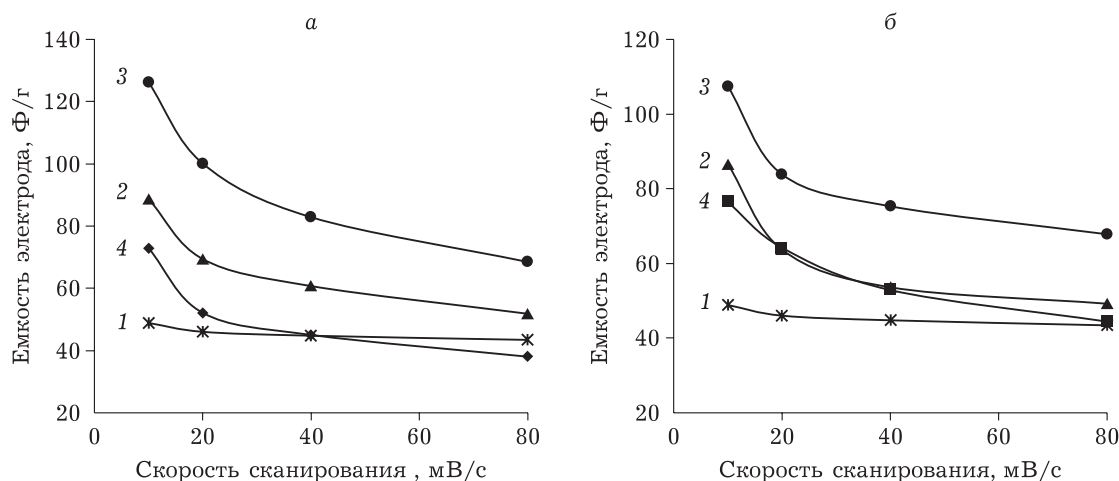


Рис. 5. Зависимости удельной электрической емкости электродов от скорости сканирования потенциала. Нанокompозитные электроды получены при температурах: 60 (а) и 80 °С (б). 1 – емкость электродов на основе МУНТ-2 в симметричной ячейке; 2–4 – емкости рабочих композитных электродов в асимметричных ячейках с рабочими электродами на основе НК с массовым соотношением Mn /МУНТ-2, равным 2 : 98 (2), 5 : 95 (3), 10 : 90 (4).

ТАБЛИЦА 1

Значения емкости и внутреннего сопротивления ячеек СК с электродами на основе неозонированных МУНТ-1, озонированных МУНТ-2 и композитов на их основе

Материалы рабочего электрода/ противоэлектрода	Емкость, Ф/г	Внутреннее сопротивление, Ом
МУНТ-1/МУНТ-1	10	13
МУНТ-2/МУНТ-2	11	14
НК1-5:95-25°C/МУНТ-1	11	6
НК1-УЗ/МУНТ-1	12	14
НК1-5:95-60°C/МУНТ-1	14	6
НК1-5:95-80°C/МУНТ-1	16	7
НК2-5:95-25°C/МУНТ-2	13	7
НК2-УЗ/МУНТ-2	12	22
НК2-5:95-60°C/МУНТ-2	15	8
НК2-5:95-80°C/МУНТ-2	14	10

в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^4 Гц представлены на рис. 6.

Видно, что для асимметричных ячеек с композитными электродами значения составляющих импеданса, а следовательно и значения полного импеданса ячейки ниже, чем для симметричных ячеек с электродами на основе МУНТ-1 и МУНТ-2. Наименьшее значение, прежде всего активной составляющей, наблюдалось для асимметричных ячеек с композитными электродами НК1-5:95-25°C и НК2-5:95-25°C. При использо-

вании в качестве рабочих электродов НК, полученных при воздействии УЗ, заметно увеличивается активная составляющая импеданса, особенно в области сопротивления переноса заряда, что наиболее ощутимо для озонированных систем НК2-УЗ. Следовательно, данные, полученные комплексом электрохимических методов, хорошо согласуются между собой. Ячейки с НК-электродами имеют более высокую емкость по сравнению с симметричными ячейками на основе исходных МУНТ-1 и МУНТ-2.

Таким образом, нами разработаны методики получения нанокompозитных электродных материалов на основе неозонированных МУНТ-1 и озонированных МУНТ-2, содержащих оксиды марганца, с ярко выраженной псевдоемкостью. Установлены оптимальные условия получения композитов и соотношения компонентов Mn/МУНТ. Полученные композиты имеют высокую емкость и представляют интерес для создания электродных материалов СК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены нанокompозиты на основе неозонированных МУНТ-1 и озонированных МУНТ-2 (матриц), внешняя и внутриканальная поверхность которых декорирована нанотолщинными

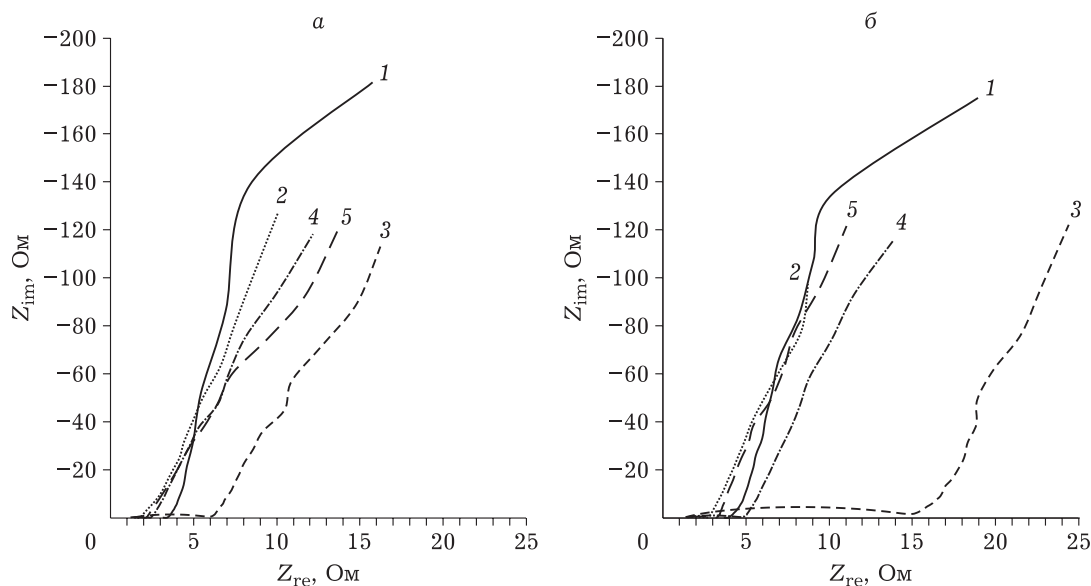


Рис. 6. Диаграммы Найквиста ячеек СК на основе неозонированных МУНТ-1 (а) и озонированных МУНТ-2 (б) и НК на их основе: 1 – симметричные ячейки с электродами на основе исходных матриц; 2–5 – асимметричные ячейки с рабочими электродами на основе НК, полученных при температурах, С°: 25 (2); УЗ, 35 (3); 60 (4); 80 (5).

кристаллитами оксидов марганца с различным фазовым и химическим составом, восстановлением водных растворов KMnO_4 непосредственно углеродной матрицей, без введения дополнительных восстанавливающих веществ. Исследовано влияние содержания оксидов марганца и температуры реакции от 25 до 80 °С на свойства получаемых композитов. Установлено, что оптимальное массовое соотношение $\text{Mn}/\text{МУНТ-2}$ равно 5 : 95. Оптимальная температура составила 60 °С для НК на основе МУНТ-2 и 80 °С – для НК на основе МУНТ-1. Увеличение содержания оксида марганца до соотношения $\text{Mn}/\text{МУНТ-2} = 10 : 90$ в композитах приводит к снижению емкости, особенно при высоких скоростях сканирования потенциала, вследствие блокировки поверхности МУНТ-2 наночастицами оксидов марганца. Для оптимизированных по составу и условиям получения образцов удельная электрическая емкость в асимметричных ячейках СК превышает удельную электрическую емкость электродов на основе исходных матриц в 1.5–2.9 раза. Максимальное значение емкости (131 Ф/г) достигнуто при использовании нанокompозитного электрода на основе МУНТ-1, полученного при 80 °С, при скорости сканирования 10 мВ/с. Методами гальваностатического заряда-разряда и импедансометрии установлено, что электрохимические ячейки с нанокompозитными рабочими электродами имеют более высокую емкость и низкое внутреннее сопротивление, что согласуется с данными ЦВА.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН (проект V.46.3.1) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность к. т. н. А. С. Чичкань (ИК СО РАН, Новосибирск) и к. х. н. Е. С. Михайловой (Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово) за предоставленные образцы неозонированных и озонированных многослойных углеродных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yun S., Zhang Y., Xu Q., Liu J., Qin Y. // *Nano Energy*. 2019. Vol. 60. P. 600–619.
- 2 Zhang L., Hu X., Wang Zh., Sun F., Dorrell D. G. // *Renew. and Sust. Energy Rev.* 2018. Vol. 81. P. 1868–1878.
- 3 Raza W., Ali F., Raza N., Luo Y., Kim K.-H., Yang J., Kumar S., Mehmood A., Kwon E. E. // *Nano Energy*. 2018. Vol. 52. P. 441–473.
- 4 Miller E. E., Hua Y., Tezel F. H. // *J. Energy Storage*. 2018. Vol. 20. P. 30–40.
- 5 Wang G., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 798–828.
- 6 Chen Y., Zhang X., Xu Ch., Xu H. // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 309. P. 424–431.
- 7 Simenyuk G. Y., Zakharov Y. A., Puzynin A. V., Barnakov Ch. N., Manina T. S., Ismagilov Z. R., Vladimirov A. A., Ivanova N. V., Pugachev V. M., Dodonov V. G. // *Mater. and Manufacturing Proc.* 2016. Vol. 31, No. 6. С. 739–744.
- 8 Ларичев Т. А., Федорова Н. М., Захаров Ю. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Качина Е. В., Михайлова Е. С. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 619–624.
- 9 Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Нечаева Т. С., Пугачев В. М., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 663–670.
- 10 Захаров Ю. А., Качина Е. В., Федорова Н. М., Ларичев Т. А., Сименюк Г. Ю., Пугачев В. М., Додонов В. Г. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 627–635.
- 11 Сименюк Г. Ю., Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Троснянская Т. О., Нечаева Т. С., Илькевич Л. В., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 2, № 6. С. 609–618.
- 12 Simenyuk G. Yu., Zakharov Yu. A., Pavelko N. V., Dodonov V. G., Pugachev V. M., Puzynin A. V., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today*. 2015. Vol. 249. P. 220–227.
- 13 Wang X., Chen L., Zhang Sh., Chen X., Li Y., Liu J., Lu F., Tang Y. // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2019. Vol. 573. P. 57–66.
- 14 Guo W., Yu Ch., Li Sh., Wang Zh., Yu J., Huang H., Qiu J. // *Nano Energy*. 2019. Vol. 57. P. 459–472.
- 15 Xie Y., Yang Ch., Chen P., Yuan D., Guo K. MnO_2 -decorated hierarchical porous carbon composites for high-performance asymmetric supercapacitors // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 425. P. 1–9.
- 16 Toupin M., Brousse T., Bélanger D. // *Chem. Mat.* 2004. Vol. 16. P. 3184–3190.
- 17 Чичкань А. С. Утилизация попутных нефтяных газов методом каталитического разложения легких углеводородов с получением углеродных наноматериалов и водорода: автореферат дис. ... канд. техн. наук. Тюмень, 2013. 20 с.