

УДК 544.7: 544.076.32 + 543.55.054.1

DOI: 10.15372/ChUR20170611

## Гибридные электродные материалы $Mn_xO_y/C$ на основе мезопористой углеродной матрицы для асимметричных суперконденсаторов

Г. Ю. СИМЕНЮК<sup>1</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1,2</sup>, Т. С. НЕЧАЕВА<sup>1</sup>, В. М. ПУГАЧЕВ<sup>2</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово, Россия

E-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemsu.ru

(Поступила 03.07.17; после доработки 25.08.17)

### Аннотация

С целью создания функциональных и экономически эффективных новых электродных материалов, в том числе для суперконденсаторов, разработана методика получения и рассмотрены электроемкостные свойства наноструктурированных композитов на основе мезопористого углеродного материала, наполненного оксидами марганца. Углеродный материал, используемый в качестве матрицы нанокompозитов, получен карбонизацией при 800 °С окисленного в естественных условиях угля. Композиты получали восстановлением растворов перманганата калия углеродной матрицей при температуре 20–25 °С, без введения дополнительных восстанавливающих веществ. Содержание  $Mn_xO_y$  в композитах варьировали от 1 до 5 мас. %. Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что оксиды марганца в нанокompозите находятся в рентгеноаморфном состоянии. При исследовании электрохимических свойств на потенциостате/гальваностате Parstat 4000 в качестве сепаратора использовали ионообменную мембрану Nafion, в качестве электролита – раствор 6 М КОН. Методами циклической вольтамперометрии (потенциальные окна от –1.5 до 1.5 В, от –1 до 1 В; от 0.1 до 0.8 В), гальваностатического заряда–разряда и электрохимической импедансной спектроскопии показано, что электрическая емкость нанокompозитных электродов превышает емкость электродного материала на основе матрицы. Для асимметричных ячеек с нанокompозитными электродами внутреннее сопротивление и полный импеданс меньше по сравнению с данными для симметричной ячейки с электродами на основе матрицы. Оптимальное содержание марганца в композите 3 %; достигнутая при этом емкость составила 404 Ф/г для нанокompозитного гибридного электродного материала  $Mn_xO_y/C$  в потенциальном окне от 0.1 до 0.8 В, при использовании водного раствора 6 М КОН в качестве электролита.

**Ключевые слова:** нанокompозит, мезопористый углеродный материал, оксиды марганца, электрохимические свойства, электродные материалы, суперконденсатор

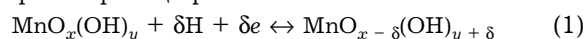
### ВВЕДЕНИЕ

В связи с активным внедрением наноразмерных и наноструктурированных материалов во многие области науки, техники и производства одним из актуальных направлений

современного материаловедения стала разработка способов получения и исследование свойств химически чистых наноструктурированных композитов (НК) на основе мезопористых углеродных материалов (МУМ), обладающих пространственно-регулярной морфоло-

гией, высокой удельной поверхностью и пористостью [1–4]. В таких системах должны наиболее эффективно сочетаться оптические, каталитические, электрофизические, электрохимические и другие свойства компонентов (наночастиц наполнителя и углеродной матрицы), что позволит расширить диапазон, уровень функциональных характеристик и спектр применения материалов на их основе.

Особого внимания из материалов этой группы заслуживает композит МУМ/ $Mn_xO_y$ , перспективный в качестве псевдоемкостного электродного материала суперконденсаторов (СК), поскольку наличие у марганца большого числа степеней окисления заметно расширяет диапазон изменения потенциалов, при которых возможны различные электрохимические реакции [1, 5]. Псевдоемкость  $Mn_xO_y$  обусловлена протеканием обратимого электрохимического процесса с образованием оксидно-гидроксидных фаз марганца различной валентности:



В области создания новых электродных материалов, в том числе для СК, к числу наиболее перспективных относятся НК на основе МУМ. Высокая емкость двойного электрического слоя на границе “электрод/электролит”, характерная для высокопористых углеродных материалов, сочетается в них с высокой псевдоемкостью оксидов и гидроксидов переходных металлов, обусловленной протеканием обратимых фарадеевских окислительно-восстановительных реакций. В последнее время опубликованы работы, посвященные получению композитных материалов на основе  $Mn_xO_y$ , нанесенного на различные углеродные материалы: графит [6], углеродные нанотрубки [7], углеродные нанопены [8], графен [9] и др.

Одной из актуальных задач остается оптимизация условий получения и составов композитов, позволяющая достичь максимально возможной степени покрытия поверхности углеродных материалов нанотолщинными пленками наполнителя при минимальной блокировке пор. Не менее важны и упрощение технологии получения, снижение себестоимости продукции, возможность контролируемого получения и изменения размера, формы и фазового состава наночастиц наполнителя; увеличение доступности активной поверхности частиц наполнителя и матрицы для раство-

ров электролитов. Решение этих проблем позволит достичь рекордных функциональных характеристик электродов и в целом СК.

Нами разработан способ получения гибридных нанокompозитных электродов на основе МУМ, наполненного оксидами марганца. Нанокompозиты  $Mn_xO_y/C$  с содержанием марганца 1–5 мас. % получали восстановлением МУМ раствора перманганата калия. Композиты исследовали методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа. Электрохимические исследования полученных гибридных электродных материалов проводили методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда (хронопотенциометрии) и электрохимической импедансной спектроскопии в асимметричной ячейке суперконденсатора. В качестве рабочего электрода использовали гибридный нанокompозитный электродный материал, в качестве противозэлектрода – исходный углеродный материал.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мезопористого углеродного материала использовали естественно окисленный уголь разреза Шестаки Кузнецкого угольного бассейна, карбонизованный при температуре 800 °С в присутствии КОН при массовом соотношении КОН/уголь, равном 2 : 1 [10]. Параметры пористой структуры С-матрицы: удельная поверхность 1200 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0.8 см<sup>3</sup>/г, в том числе объем мезопор 0.45 см<sup>3</sup>/г.

#### Методика получения нанокompозитов С/ $Mn_xO_y$

Навеску МУМ помещали в стакан вместимостью 25 мл, приливали 5 мл раствора перманганата калия. Концентрацию раствора рассчитывали с учетом навески углеродного материала и требуемого процентного содержания марганца в композите. Реакционную смесь тщательно перемешивали и выдерживали в течение 1 сут, для обеспечения полноты протекания реакции восстановления перманганата калия отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе.

Нанокompозиты исследовали комплексом физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДИФРЕЙ-401),

рентгенофлуоресцентный анализ, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (дифрактометр КРМ-1) в железном характеристическом излучении. Электрохимические измерения проводили на потенциостате/гальваностате Parstat-4000 с программным обеспечением VersaStudio на двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве сепаратора использовали Nafion, электролита – свежеприготовленный раствор 6 М КОН, титр которого проверяли по раствору 0.1 М HCl. Свойства электродов на основе исходной матрицы исследовали с помощью симметричной конструкции ячейки с электродами из МУМ, накапливающими заряд преимущественно за счет формирования двойного электрического слоя. Для исследования свойств НК использовали асимметричную конструкцию ячейки, в которой рабочим электродом служил гибридный нанокондитный электродный материал, накапливающий энергию как за счет двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит, так и за счет фарадеевских окислительно-восстановительных процессов с участием соединений марганца в различных степенях окисления. В качестве противоиэлектрода использовали исходную углеродную матрицу. Масса электродного материала 10 мг. Перед нанесением на токосъемники электродные материалы и сепаратор пропитывали раствором электролита.

**Электрохимическое исследование нанокондитов в качестве электродов суперконденсаторов**

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили в трех потенциальных окнах: 0.1–0.8 В; –1...+1 В; –1.5...+1.5 В при скоростях развертки потенциала 5–80 мВ/с. Емкость ячейки  $C_{яч}$  СК определяли по площади, ограниченной вольтамперными кривыми [2, 11, 12]:

$$C_{яч} = \int I(U)dU / mv\Delta U$$

где  $\int I(U)dU$  – площадь, ограниченная кривой (АхВ);  $m$  – масса электродного материала, г;  $v$  – скорость сканирования В/с;  $\Delta U$  – размер потенциального окна. Ячейку СК рассматривают как два соединенных последовательно конденсатора:

$$1/C_{яч} = 1/C_{эл} + 1/C_0$$

где  $C_{эл}$  – емкость композитного электрода;  $C_0$  – емкость противоиэлектрода.

Для изучения композитных электродных материалов методом гальваностатического заряда-разряда (ГСЗР) регистрировали изменение потенциала ячейки во времени при постоянных значениях силы тока процесса зарядки ( $I_3 = 10$  мА) и процесса разрядки ( $I_p = -10$  мА), время зарядки/разрядки ( $t_3 = t_p = 10$  с). Количество циклов было равным 25.

Эквивалентное последовательное сопротивление ячейки рассчитывали по падению напряжения на крутом начальном участке кривой разряда ячейки суперконденсатора по формуле:  $ESR = U'/I_p$  [13].

Емкость ячейки рассчитывали по формуле

$$C = - \frac{I_p(t_2 - t_1)}{(U_2 - U_1)m}$$

где  $U_1$  и  $U_2$  – значения потенциала при времени разрядки  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;  $m$  – масса электродного материала, г.

Проведено также исследование систем методом электрохимической импедансной спектроскопии [14]. Построены годографы импеданса (диаграммы Найквиста). Оценена зависимость полного импеданса электрохимических ячеек и емкости от частоты тока.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Наноструктурированные композиты МУМ/ $Mn_xO_y$  получали восстановлением перманганата калия на поверхности мезопор и на внешней поверхности углеродной матрицы, без введения дополнительных восстанавливающих веществ. Высокая восстановительная способность МУМ обусловлена наличием на их поверхности функциональных групп (карбокисильных, гидрокисильных, фенольных, лактонных и др.) и восстановительной способностью наноразмерного углерода.

Согласно данным [1, 11, 15], при восстановлении перманганата калия углеродными материалами возможно образование  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ , а также их смеси, в зависимости от экспериментальных условий и/или химического состава поверхностных функциональных групп углерода. В достаточно кислой среде

(рН < 3) и/или в присутствии групп  $-\text{COOH}$  образуется преимущественно оксид марганца (IV).  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  устойчив в нейтральных условиях, а в кислой среде он диспропорционирует с образованием оксида марганца (IV) и растворимых солей  $\text{Mn}^{2+}$ .

Установлено, что в условиях наших экспериментов восстановление углеродной матрицы перманганата калия, введенного в количестве 1–2 % (здесь и далее – в пересчете на марганец) происходит мгновенно. При введении 3–5 мас. %  $\text{KMnO}_4$  полное восстановление происходит через 5–10 мин.

#### Рентгенодифракционное исследование гибридных электродных материалов

На дифрактограммах НК отсутствуют четкие рефлексы, поэтому фазовый состав ком-

позитов оценить сложно. Рентгеноаморфность НК, по-видимому, обусловлена присутствием соединений марганца (преимущественно оксидов) в различных степенях окисления и фазовых состояниях, а также их высокой дисперсностью (до 1–5 нм).

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, линии марганца в спектрах достаточно сильные, их интенсивности растут прямо пропорционально содержанию марганца в образце.

#### Исследование электродных материалов методом циклической вольтамперометрии

В асимметричных ячейках СК противозлектрод накапливает заряд преимущественно за счет ДЭС; на рабочем электроде (гибридный электродный материал) накопление

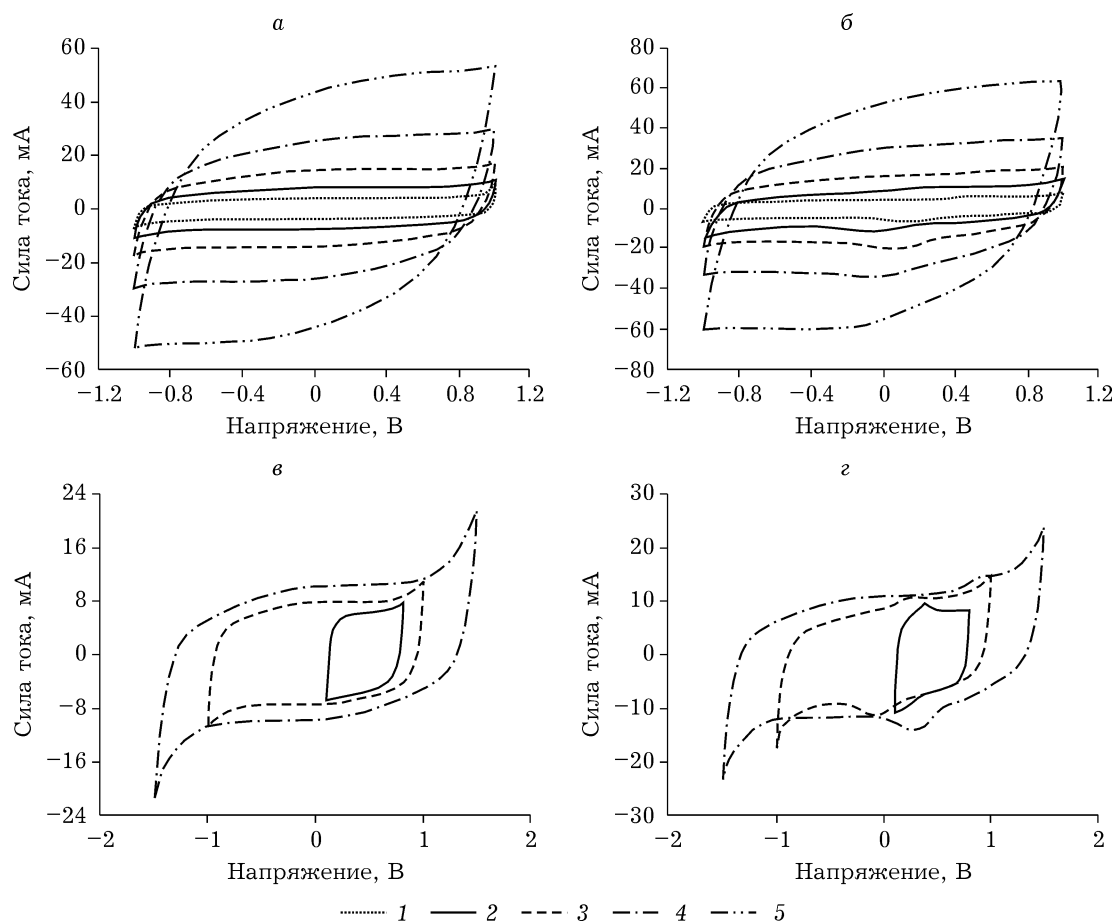


Рис. 1. Кривые ЦВА симметричной (а, в) ячейки СК с электродами на основе исходной С-матрицы и асимметричной ячейки (б, г) СК с рабочим электродом на основе НК  $\text{C}/\text{Mn}_2\text{O}_3$  (3 мас. %) в потенциальном окне от  $-1$  до  $+1$  В при различных скоростях сканирования потенциала (5 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 80 (5) мВ/с) и в различных потенциальных окнах (в, г) при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с.

заряда происходит как за счет ДЭС на границе раздела не покрытого оксидами участка МУМ/раствор, так и за счет псевдоемкости оксидов марганца ( $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ ) и кислородсодержащих групп на поверхности углерода; содержание последних может возрастать за счет окисления поверхности МУМ при восстановлении  $KMnO_4$ . Однако при нанесении на поверхность МУМ наночастиц наполнителей (в том числе и оксидов марганца) удельная поверхность матрицы уменьшается вследствие частичной блокировки ими микро- и мезопор, поэтому необходимо максимально покрыть поверхность МУМ чрезвычайно тонкими (нанотолщинными) пленками электрохимически активного наполнителя и при этом сохранить высокие значения параметров пористой структуры. Иными словами, требуется подобрать оптимальные условия получения и составы гибридных электродных материалов, которые позволят значительно увеличить псевдоемкость и минимизировать блокировку пор.

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые ЦВА на симметричной ячейке, а также на асимметричной ячейке с рабочими электродами  $Mn_xO_y/C$ , содержащими установленное оптимальное количество марганца (3 мас. %). Видно, что для асимметричных ячеек характерны псевдоемкостные пики, обусловленные протеканием обратимых окислительно-восста-

новительных реакций соединений марганца в различных степенях окисления. Положение пиков зависит от скорости сканирования потенциала и от размеров потенциального окна.

На рис. 2, а представлен обобщенный график зависимости емкости электродных материалов от скорости сканирования потенциала: для симметричной ячейки и асимметричных СК. Видно, что при скоростях сканирования потенциала 5–20 мВ/с емкости всех исследованных гибридных электродных материалов превышают емкости электродного материала на основе исходной С-матрицы. Максимальная емкость наблюдается для гибридного электрода  $C/Mn_xO_y$  с содержанием марганца 3 мас. %, однако при высоких скоростях развертки потенциала емкость резко падает вследствие кинетической заторможенности электрохимических окислительно-восстановительных процессов с участием оксидов марганца. В случае дальнейшего увеличения содержания марганца емкость снижается в еще большей степени при высоких скоростях сканирования потенциала, так как емкость двойного электрического слоя существенно падает с уменьшением удельной поверхности и объема мезо- и микропор углеродной матрицы. При содержании марганца 1 и 2 мас. % электродные материалы более стабильны при высоких скоростях сканирования потенциала

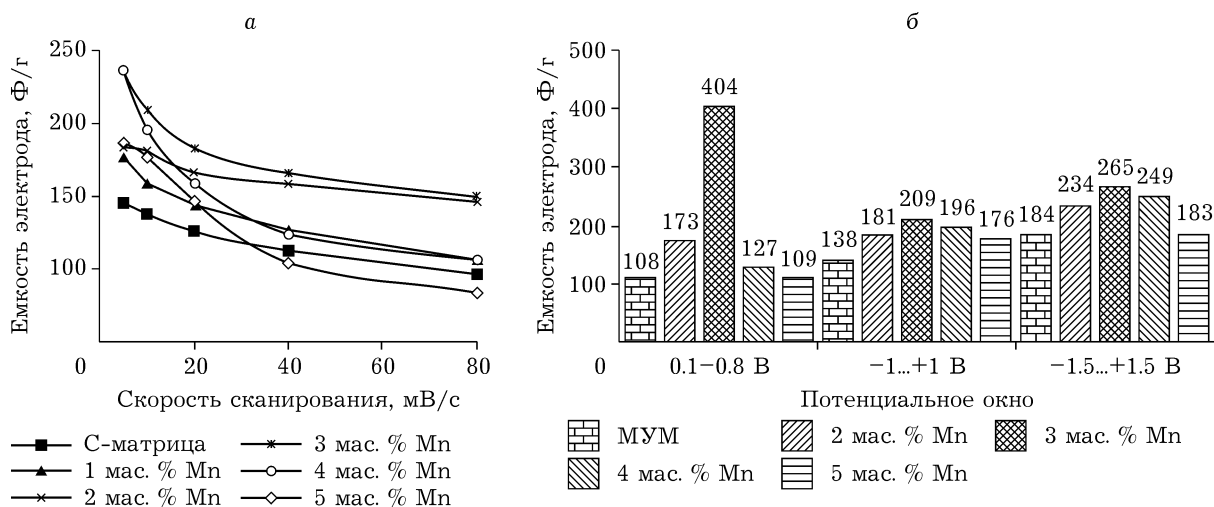


Рис. 2. Зависимости емкости электродных материалов от скорости сканирования в потенциальном окне от -1 до +1 В (а) и от размера потенциального окна при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с (б).

(20–80 мВ/с), однако вклад псевдоемкости оксидов марганца недостаточен для достижения максимальной емкости. Таким образом, оптимальное содержание марганца в композитах составляет 3 мас. %. С увеличением содержания марганца вклад псевдоемкости возрастает, и на кривых более отчетливо проявляются пики. Положение пиков зависит от скорости сканирования потенциала и размеров потенциального окна.

На рис. 2, б представлены гистограммы зависимости емкости электродных материалов от размеров потенциального окна: а) 0.1–0.8 В ( $\Delta U = 0.7$  В); б)  $-1...+1$  В ( $\Delta U = 2$  В); в)  $-1.5...+1.5$  В ( $\Delta U = 3$  В). Видно, что емкости гибридных электродных материалов на основе композитов при 10 мВ/с во всех исследованных потенциальных окнах превышают емкость электродного материала на основе исходной С-матрицы. Максимальная емкость наблюдается для композитного электрода  $Mn_xO_y/C$  с содержанием Mn 3 мас. %: 404 Ф/г в потенциальном окне 0.1–0.8 В; 209 Ф/г в окне  $-1...+1$  В; 265 Ф/г в окне  $-1.5...+1.5$  В. Это обусловлено наличием в данной области потенциалов псевдоемкостных пиков окисления соединений марганца (III) в процессе зарядки и восстановления соединений марганца (IV) в процессе разрядки.

В зависимости от типа МУМ и способа нанесения  $Mn_xO_y$  оптимальное содержание марганца в композитах должно меняться из-за сильного влияния параметров пористой струк-

туры матриц, морфологии нанокристаллитов соединений марганца, характера адгезии их к МУМ и доступности их и поверхности матрицы для ионов электролита.

#### Исследование заряд–разрядных характеристик электродных материалов при постоянном токе

Заряд–разрядные кривые симметричной электрохимической ячейки с электродами на основе С-матрицы и асимметричной ячейки с рабочим электродом на основе оптимального по составу нанокompозита  $Mn_xO_y/C$  (3 мас. % Mn) представлены на рис. 3.

По экспериментальным данным рассчитаны значения емкости и внутреннего сопротивления ячеек: для С-матрицы они составили примерно 54 Ф/г и 8 Ом соответственно, для асимметричной ячейки – примерно 71 Ф/г и 6 Ом соответственно.

Таким образом, результаты, полученные методами ЦВА и гальваностатического заряда–разряда, согласуются между собой: в обоих случаях емкость асимметричной ячейки превышает емкость симметричной ячейки. Емкость электродных материалов, рассчитанная по формуле:  $1/C = 1/C_1 + 1/C_2$ , – для симметричной ячейки составила 108 Ф/г; для гибридного электродного материала  $Mn_xO_y/C$  (3 мас. % Mn) в асимметричной ячейке – 207 Ф/г, что близко к значениям, полученным из кривых ЦВА при высоких скоростях сканирования потенциала.

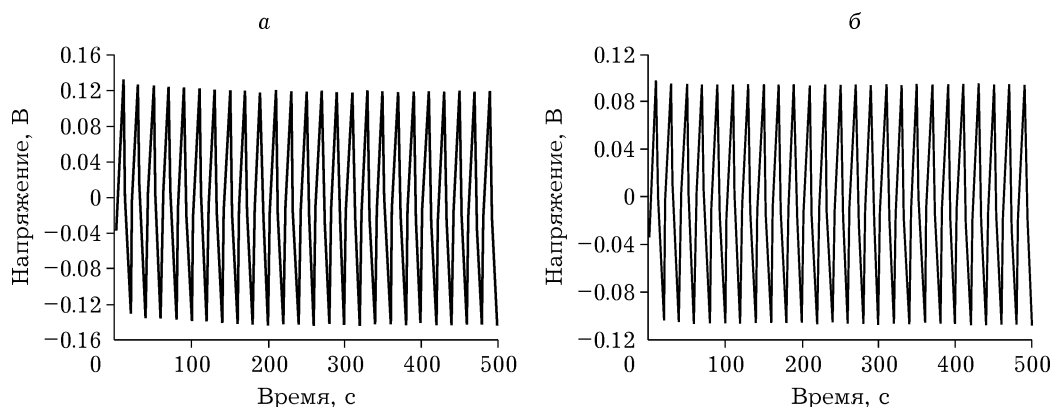


Рис. 3. ГСЗР-кривые симметричной (а) и асимметричной (б) ячеек при постоянной силе тока.

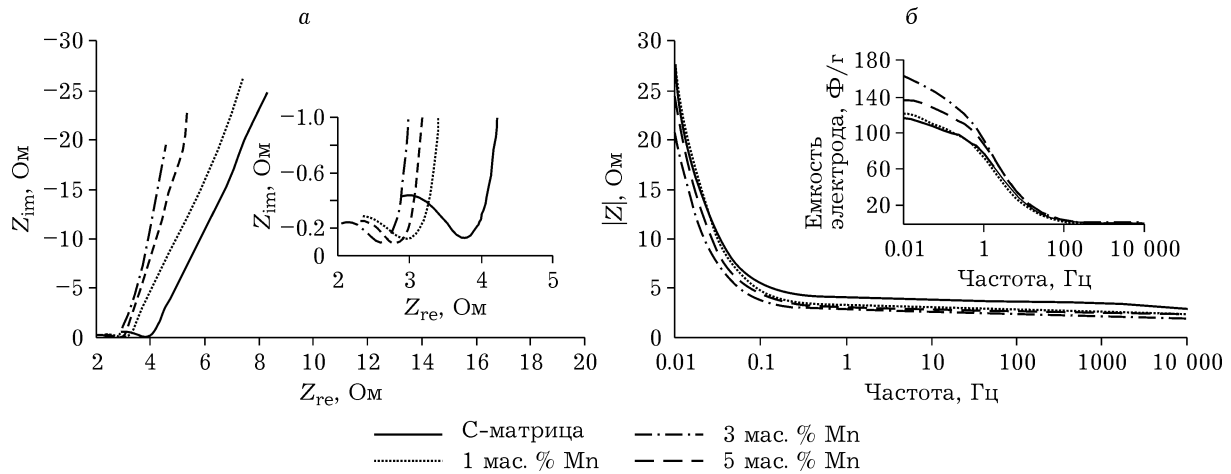


Рис. 4. а – Диаграмма Найквиста для симметричной и асимметричных ячеек с электродами с различным содержанием марганца (на врезке – высокочастотная область); б – зависимости полного импеданса ячейки и емкости электродов (врезка) от частоты.

**Импедансная спектроскопия**

На представленных на рис. 4, а диаграммах Найквиста видно, что наиболее высокое сопротивление, как на высоких частотах (участок  $10^4-10^2$  Гц, кинетическая область), так и на низких частотах ( $10-10^{-2}$  Гц, прямолинейные участки – диффузионная область), наблюдается у матрицы; при увеличении в НК содержания марганца от 1 до 3 мас. % сопротивление уменьшается, а затем вновь возрастает. Такой же характер носит зависимость полного импеданса ячеек от частоты (рис. 4, б). При этом значения активной составляющей сопротивления (4–7 Ом) близки к величинам полного импеданса в области 0.1 Гц проявления реактивной составляющей.

Из данных по частотной зависимости емкости электродов следует (см. рис. 4, б), что характер влияния количества вводимого  $Mn_xO_y$  соответствует результатам ЦВА и хронопотенциометрии. Влияние  $Mn_xO_y$  проявляется в области малых частот, таким образом, скорость определяющих псевдоемкость электрохимических red-ox процессов заметно меньше скорости формирования двойного электрического слоя. Это в целом соответствует имеющимся представлениям об электродных процессах.

Для выяснения причин неплохого соответствия значений удельной емкости МУМ, полученных в экспериментах по ЦВА, ГСЗР и при измерениях импеданса, и в то же время заметных различий в величинах емкости на-

нокомпозитных материалов требуются дальнейшие исследования.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработан простой метод получения перспективных для создания электродных материалов суперконденсаторов наноструктурированных композитов  $C/Mn_xO_y$  прямым восстановлением мезопористой углеродной матрицей в оптимизированных условиях водного раствора  $KMnO_4$ , с декорированием в результате поверхности матрицы наноразмерными рентгеноаморфными частицами  $Mn_xO_y$ .

Исследование полученных композитов методом циклической вольтамперометрии в различных потенциальных окнах показало, что емкость сформированных из них электродов выше по сравнению с емкостью исходной матрицы. Наиболее высокая емкость (404 Ф/г) достигнута при содержании марганца в композите 3 мас. %, в потенциальном окне от 0.1 до 0.8 В, где проявляются основные псевдоемкостные пики на кривых заряда и разряда.

Данные гальваностатики и импедансометрии согласуются с данными циклической вольтамперометрии. При проведении измерений во всех режимах увеличение содержания марганца в композите от 1 до 3 мас. % сопровождается возрастанием емкости, а с дальнейшим ростом содержания марганца емкость снижается. Это обусловлено тем, что с повышением

содержания наполнителя увеличивается блокировка пор и растет размер частиц  $Mn_xO_y$ . В результате уменьшаются удельная поверхность композита и электрохимическая активность оксида марганца.

Причина повышения общей электрической емкости композитов связана со вкладом псевдоемкости вследствие red-ox процессов с участием  $Mn_xO_y$ , что наблюдается в области низких частот приложенного поля, а также с уменьшением активной составляющей сопротивления электродов.

Полученные нанокompозиты представляют интерес для использования в качестве материала рабочего электрода суперконденсаторов благодаря сочетанию относительно высокой емкости, низкой стоимости сырья и упрощенной технологии получения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yu G., Xie X., Pan L., Bao Z., Cui Y. // *Nano Energy*. 2013. Vol. 2, Issue 2. P. 213–234.
- 2 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.
- 3 Захаров Ю. А., Воропай А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Самаров А. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 163–167.
- 4 Еремина М. А., Ломаева С. Ф., Елсуков Е. П., Ульянов А. Л., Чулкина А. А. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 6. С. 639–646.
- 5 Zhang L. L., Wei T., Wang W., Zhao X. S. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. Vol. 123. P. 260–267.
- 6 Wu M., Snook G. A., Chen G. Z., Fray D. J. // *Electrochem. Commun.* 2004. Vol. 6. P. 499 – 504.
- 7 Ma S.-B., Ahn K.-Y., Lee E.-S., Oh K.-H., Kim K.-B. // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 375 – 382.
- 8 Fischer A. E., Pettigrew K. A., Rolison D. R., Stroud R. M., Long J. W. // *Nano Letters*. 2007. Vol. 7. P. 281–286.
- 9 Yang Q., Li Q., Yan Z., X. Hu, L. Kang, Zh. Lei, Z.-H. Liu // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 129. P. 237–244.
- 10 Манина Т. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. *Кокс и химия*. 2016. № 7. С. 27–30.
- 11 Wang G., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 798–828.
- 12 Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38, № 9. С. 1043–1068.
- 13 Стевич З., Райчич-Вуясинович М., Стоилькович З. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2002. № 4–5. С. 19–20.
- 14 Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. *Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций*. Минск: изд. БГУ, 2005. 130 с.
- 15 Lei Y., Fournier C., Pascal J. L., Favier F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. Vol. 110. P. 167–176.