

**СИНТЕЗ, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА
MnO₂@C ДЛЯ ЭЛЕКТРОДА ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА
Иванова А.Г.¹, Масалович М.С.², Загребельный О.А.³, Кручинина И.Ю.⁴,
Шилова О.А.⁵ Email: Ivanova17133@scientifictext.ru**

¹Иванова Александра Геннадьевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российская академия наук;

²Масалович Мария Сергеевна - кандидат химических наук, научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российская академия наук,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет);

³Загребельный Олег Анатольевич - научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российская академия наук,
г. Санкт-Петербург;

⁴Кручинина Ирина Юрьевна - доктор технических наук, врио директора,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российская академия наук,

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»;

⁵Шилова Ольга Алексеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российская академия наук,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
г. Санкт-Петербург

Аннотация: получен электроактивный материал электрода псевдоконденсатора на основе MnO₂ и MnO₂@C, где C - углерод марки «G-157M». Исследованы состав и морфология поверхности этих материалов. Получены композитные электроактивные пасты из этого материала. Разработаны технологические приемы изготовления композитного электрода псевдоконденсатора с электроактивной пастой. Выявлены оптимальные условия изготовления композитного электрода ПК. Проведены тестовые испытания электродов в модельном электрохимическом устройстве.
Ключевые слова: оксид марганца (IV), композит, электроактивные материалы, углеродный материал, псевдоконденсатор.

**SYNTHESIS, COMPOSITION, SURFACE MORPHOLOGY AND
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MnO₂@C COMPOSITE MATERIAL FOR
AN ELECTRODE PSEUDOCAPACITOR**

Ivanova A.G.¹, Masalovich M.S.², Zagrebelyny O.A.³, Kruchinina I.Yu.⁴, Shilova O.A.⁵

¹Ivanova Aleksandra Gennadijevna - PhD in Chemistry, Senior Researcher,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;

²Masalovich Maria Sergeevna - PhD in Chemistry, Researcher,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (TECHNICAL UNIVERSITY);

³Zagrebelyny Oleg Anatolevich - Researcher,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;

⁴Kruchinina Irina Yuryevna - Doctor of Technical Sciences, Acting Director,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
SAINT-PETERSBURG ELECTROTECHNICAL UNIVERSITY "LETI";

⁵Shilova Olga Alekseevna - DScChem, Professor Head of the Laboratory,
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,

Abstract: electrode electroactive material of pseudocapacitor based on MnO_2 and $MnO_2 @C$ was obtained, where C is carbon of the "G-157M" brand. The composition and morphology of the surface of these materials were studied. Obtained composite electroactive pastes from this material. Technological methods for manufacturing a pseudocapacitor composite electrode with an electroactive paste have been developed. Manufacturing technological methods of a composite electrode of pseudocapacitor have been developed. Test tests of electrodes in model electrochemical device were carried out.

Keywords: manganese (IV) oxide, composite, electroactive materials, carbon material, pseudocapacitor.

УДК 66.017

Как известно, псевдоконденсаторы (ПК) – это электрохимические устройства, которые запасают свою энергию, в основном, за счет быстрых обратимых окислительно-восстановительных реакций, протекающих на границе раздела электрод/электролит [1]. Такие быстрые обратимые реакции возможны благодаря наличию в составе электрода ПК электроактивного материала (ЭМ). Преимущественно к ЭМ относят материалы, состоящие из оксидов переходных металлов (MnO_2 , Co_2O_3 , Ni_2O_3 и т.д.) и/или проводящих полимеров (политиофен, полианилин, полипиррол и др.). Среди перечисленных ЭМ, оксид марганца (IV), является достаточно перспективным и исследованным материалом [2]. Существенным недостатком MnO_2 является низкая электронная проводимость, порядка 10^{-5} - 10^{-6} См/см, что ограничивает его практическое применение [3].

В связи с этим многочисленные исследовательские группы разрабатывают композитный ЭМ (например, « $MnO_2 @C$ »), содержащий проводящую компоненту (в основном различные модификации кристаллического углерода), которая способствует усилению электроактивности основного компонента – MnO_2 [4-5].

В настоящее время, известно, что эффективность работы такого электрода ПК существенно зависит от способа синтеза композита « $MnO_2 @C$ », аллотропной модификации углеродного материала и массовой загрузки ЭМ на электропроводящую подложку [6].

В данной работе исследуется влияние состава ЭМ (MnO_2 , « $MnO_2 @C$ ») и технологии изготовления композитного электрода на электрохимические характеристики модельного энергонакопительного устройства.

ЭМ был получен жидкофазным методом синтеза. Так, на рис. 1 представлена краткая схема получения композита « $MnO_2 @C$ ». Аналогичным способом также был получен «чистый» MnO_2 , за исключением первой стадии синтеза – добавление углеродсодержащего материала (углерод марки «G-157M», изготовитель «НаноТехЦентр», г. Тамбов) с последующей УЗ обработкой.

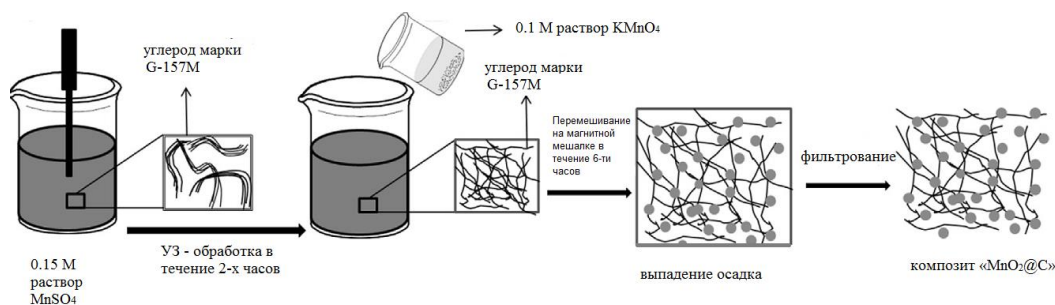


Рис. 1. Схема получения композитного ЭМ « $MnO_2 @C$ » [5]

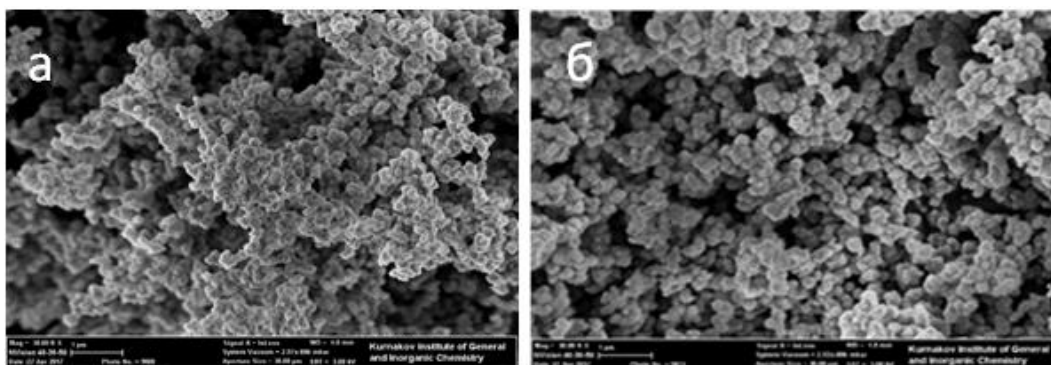


Рис. 2. Изображение СЭМ, бар – линия 1 мкм: а – MnO_2 , б – $MnO_2@C$ (СЭМ изображение было получено в ИОНХ РАН, в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья)

Как видно из рис. 2 композитный материал имеет более упорядоченную структуру, с минимальным количеством агломератов по сравнению с «чистым» MnO_2 . Анализ ИК-спектров подтвердил наличие оксида марганца (IV) в составе композита. Интересно отметить, что углерод марки «G-157M» на ИК-спектрах, в области $500 - 4500 \text{ см}^{-1}$ имеет полное поглощение без характерных полос, отражающих колебание связи C–C, C–H и C–O. Подобный ИК-спектр характерен также для графита и графена при условии, что все их атомы находятся в sp^2 -гибридизации [7].

Итоговым результатом проведенной работы стало изготовление, с использованием различных технологических приемов, композитных электродов ПК. Эти композитные электроды состояли из проводящей подложки (стальная сетка), на которую лакокрасочным способом была нанесена электроактивная паста (ЭП). ЭП была изготовлена путем смешивания 75 масс. % электроактивного материала (ЭМ) – MnO_2 или $MnO_2@C$; проводящего материала - суперпроводящей сажи (20 масс. %); связующего материала - фторопласта (5 масс. %) и добавлением несколько капель этилового спирта. Затем пасту гомогенизировали с помощью ультразвуковой обработки – УЗ (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т) при частоте 22 КГц в течение одного часа. После нанесения ЭП на проводящие подложки, они были подвержены горячему прессованию при варьировании температуры и нагрузки между прессующими плитами.

Все образцы композитных электродов ПК были подвергнуты электрохимическим испытаниям, результаты которых представлены в таблице.

Степень саморазряда, которая определяет электрохимическую стабильность ПК в разомкнутой внешней цепи, рассчитывали согласно ранее разработанной методики [8]. Степень саморазряда является обратной величиной КПД устройства: чем больше саморазряд, тем меньше КПД, и наоборот.

Таблица 1. Электрохимические параметры электродов ПК на основе ЭП

Номер электрода	Состав ЭМ	Условия изготовления композитного электрода			Степень саморазряда, %	КПД, %	Удельная емкость С/м, Ф/г, где м – масса пасты
		Температура, °С	Нагрузка, Т (время прессования 60 с)	Масса ЭП, мг			
1	MnO_2	100	0,1	2,2	76	24	55
2	MnO_2	150	0,3	1,6	65	35	60
3	MnO_2	200	0,5	2	75	25	50
4	$MnO_2@C$	100	0,5	2,8	71	29	47
5	$MnO_2@C$	150	0,1	2,8	76	24	46
6	$MnO_2@C$	200	0,3	1,7	60	40	65

Как видно из таблицы для электродов ПК с ЭМ на основе MnO_2 и $MnO_2@C$ наилучшие электрохимические характеристики (1) удельная емкость (60 Ф/г и 65 Ф/г), (2) степень саморазряда (65% и 60 %) и, соответственно, (3) КПД (35 % и 40%) появляются при следующих условиях их изготовления: нагрузки 0,3 т, температуре 150 и 200 °С и массовой загрузке ЭП на подложку – до 1.7 мг.

Необходимо отметить, что для электрода с ЭП - $\text{MnO}_2@\text{C}$ загрузка MnO_2 относительно общей массы ЭП была меньше, по сравнению с ЭП - MnO_2 . При этом значения электрохимических параметров для электрода с ЭП - $\text{MnO}_2@\text{C}$ не снижались и даже превосходили аналогичные значения электрода с ЭП на основе диоксида марганца. Так, если масса ЭП с $\text{MnO}_2@\text{C}$ составляла 1.7 мг, то на диоксид марганца приходилось 0.97 мг (65 Ф/г). Тогда как, если масса ЭП с MnO_2 составляла 1.6 мг, то на диоксид марганца приходилось 1.2 мг (60 Ф/г).

Таким образом, в результате настоящей работы были получены и исследованы порошки состава MnO_2 или $\text{MnO}_2@\text{C}$, где С - углерод марки «G-157М», из которых были изготовлены композитные электроактивные пасты (ЭП). Для изготовления электрода ПК эти ЭП были нанесены лакокрасочным способом на проводящую подложку (стальная сетка).

Были определены оптимальные условия изготовления композитных электродов ПК, при которых значение удельной емкости достигает 60-65 Ф/г, а степень саморазряда снижается до 60%: горячее прессование при температуре 150-200 °С, нагрузки 0.3 Т и массовой загрузки ЭП до 1.7 мг.

Список литературы / References

1. Zhang L.L, Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // Chemical Society Reviews, 2009. Vol. 38. Pp. 2520-2531.
2. Yan J., Sumboja A., Wang X., Fu C.P. et al. Insights on the Fundamental Capacitive Behavior: A Case Study of MnO_2 // Small, 2014. Vol. 10. Pp. 3568-3578.
3. Zhu G.Y, He Z., Chen J., Zhao J., Feng X.M. et al. Highly conductive three-dimensional MnO_2 -carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode // Nanoscale, 2014. Vol. 6. Pp. 1079-1085.
4. Tan D.Z.W., Cheng H., Nguyen S.T. et al. Controlled synthesis of MnO_2/CNT nanocomposites for supercapacitor applications // Materials Technology: Advanced Functional Materials, 2014. Vol. 29. № A2. Pp. 107A-113A.
5. Wang K., Gao S., Du Z. et al. MnO_2 -Carbon nanotube composite for high-areal-density supercapacitors with high rate performance // Journal of Power Sources, 2016. Vol. 305. Pp. 30-36.
6. Wang J.G., Yang Y. et al. Synthesis and electrochemical performance of MnO_2/CNTs -embedded carbon nanofibers nanocomposites for supercapacitors // Electrochimica Acta, 2012. Vol. 75. Pp. 213-219.
7. Țucureanu V., Matei A. et al. FTIR. Spectroscopy for Carbon Family Study // Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2016. Vol. 46. № 6. Pp. 502-520.
8. Загребельный О.А., Иванова А.Г., Масалович М.С., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Методика оценки саморазряда электрохимического псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме // Физ. хим. Стекла, 2017. Т. 43. № 3. С. 317-324.