

Гидротермальный экспресс-синтез УНТ/MnO₂-композита для асимметричного суперконденсатора

Д. Г. Громадский

Национальный технический университет Украины «КПИ»,
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина, e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

Предложена методика гидротермального экспресс-синтеза композита на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и диоксида марганца путем прямого восстановления перманганата калия из водно-изо-пропанольного раствора. Оптимизированы условия синтеза (время, температура, соотношения реагентов), детально рассмотрены основные и побочные процессы, протекающие в системе. Полученный УНТ/MnO₂-композит исследован с помощью широкого спектра физико-химических и электрохимических методов и проведена оценка возможности его использования в качестве положительно заряженного электрода асимметричного суперконденсатора (СК). Собранная СК-ячейка на основе данного композита и электрода из активированного угля сохраняет достаточно высокую мощность, характерную для традиционных конденсаторов двойного электрического слоя (0,82 кВт/кг), при более чем двукратном увеличении удельной энергии (12,14 Вт·ч/кг).

Ключевые слова: гидротермальный экспресс-синтез, УНТ/MnO₂-композит, асимметричный суперконденсатор.

УДК 546.714-31+544.636/.638

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающее потребление человечеством энергоресурсов и их ограниченность ставят перед исследователями актуальную задачу относительно разработки и создания альтернативных источников энергии, а также устройств, которые бы эту энергию эффективно накапливали и отдавали ее с высоким КПД. Можно выделить два основных класса таких энергонакопительных устройств – традиционные химические источники тока, или просто аккумуляторы, и конденсаторы двойного электрического слоя – суперконденсаторы (СК). Так, химические источники тока способны запасать огромную энергию (около 30 Вт·ч/кг для свинцово-кислотных и более 100 Вт·ч/кг для литий-ионных аккумуляторов), тогда как удельная энергия СК составляет только 4–6 Вт·ч/кг, но тем не менее по удельной мощности они опережают аккумуляторы на несколько порядков [1, 2].

В последнее время стремительно развивается новый, гибридный класс энергонакопительных устройств, которые объединяют достоинства как химических источников тока (высокая энергоемкость), так и электрохимических конденсаторов двойного электрического слоя (высокая мощность) – в литературе они получили название «асимметричные СК». Принцип построения асимметричного СК вполне прост: он состоит из почти идеально поляризованного углеродного электрода, возле поверхности которого формируется двойной электрический слой, и электрода с псевдоемкостью из химического источника

тока, где проходят фарадеевские процессы, связанные с переносом электрона [3]. Емкость «аккумуляторного» электрода (C_a) значительно выше емкости идеально поляризованного электрода, то есть «конденсаторного» (C_k), поэтому общая емкость ячейки асимметричного СК ($C_{СК}$) будет равняться [4]:

$$\frac{1}{C_{СК}} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_k} \Rightarrow C_{СК} \approx C_k. \quad (1)$$

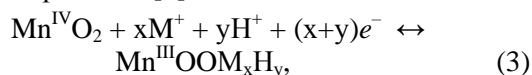
Использование двух совершенно разных по принципу действия электродов позволяет также значительно расширить рабочее напряжение на клеммах асимметричного СК за счет повышения перенапряжения выделения водорода/кислорода и оптимизации масс катода (m_k) и анода (m_a) по уравнению (2), что особенно актуально для водных систем, где теоретическое значение напряжения разложения воды составляет лишь 1,229 В при pH 7 [4–6]:

$$\frac{m_k}{m_a} = \frac{c_a U_a}{c_k U_k}, \quad (2)$$

где U_k и U_a – диапазон рабочих потенциалов катода и анода соответственно.

Так, были описаны лабораторные образцы СК с водными нейтральными электролитами на основе солей щелочных и щелочно-земельных металлов (сульфаты, нитраты) с номинальным напряжением 1,2–2,2 В, что уже приближается к напряжению ячеек с органическими электролитами (2,5–3,0 В) и при этом уменьшается негативная нагрузка на окружающую среду [7, 8].

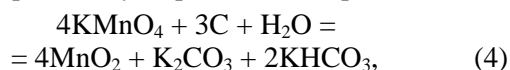
Выбор электродов с псевдоемкостью достаточно широк – от оксидов/гидроксидов переходных металлов (RuO_2 , PbO_2 , MnO_2 , Ni(OH)_2 и др.) до электропроводных полимеров (полипиррол, полианилин, политиофен и т.п.) [3, 7]. Диоксид марганца является одним из наиболее перспективных материалов из-за его относительно невысокой стоимости, нетоксичности и значительной теоретической величины удельной емкости (до 1100 Ф/г) [9]. Эта емкость реализуется за счет прохождения обратимой окислительно-восстановительной реакции [8]:



где M^+ и H^+ – катионы щелочного металла и протоны из раствора электролита соответственно, которые сначала адсорбируются на поверхности электрода, а затем интеркалируются в глубь его структуры.

Важно отметить, что диоксид марганца имеет существенный недостаток – низкую электропроводность, поэтому его наносят на электропроводный «каркас». Для этого идеально подходят углеродные нанотрубки (УНТ) – химически инертные, механически прочные, с отличной электрической проводимостью [10]. После данной операции величины удельной емкости УНТ/ MnO_2 -композита падают до 110–250 Ф/г при гидротермальном методе синтеза, который удобен прежде всего своей простотой [11–13].

В этом методе используется прямое восстановление перманганата калия в нейтральной среде на поверхности углеродного материала:



при этом время прохождения реакции составляет 8 и более часов [12, 13]. Но ее медленное течение может стать серьезным препятствием на пути масштабирования и коммерциализации данной технологии.

Исходя из этого, основная цель этой работы – усовершенствование гидротермального метода, то есть его ускорения, через ввод в реакционную смесь дополнительного реагента – восстановителя, который бы легко удалялся в конце синтеза, не загрязняя при этом готовый композит. В роли такого восстановителя мог бы выступить *изо*-пропиловый спирт (ИПС), поскольку он малотоксичен, дешев, имеет относительно невысокую температуру кипения (82°C), и продуктом его окисления будет еще более низкокипящий (56°C) ацетон [14, 15].

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Синтез УНТ/ MnO_2 -композита

Композиционный материал был приготовлен следующим образом:

а) к 0,5 масс.% водной суспензии из многостенных нанотрубок производства C-Nano, которые были предварительно модифицированы функциональными группами ($-\text{CO}$, $-\text{COOH}$ и т.п.) в смеси концентрированных серной и азотной кислот, согласно методике [16], для предотвращения их оседания добавлялись ИПС (Sigma Aldrich, 99,7%) и связующая добавка – 60 масс.% водной суспензии политетрафторэтилена (Sigma Aldrich);

б) после этого водно-*изо*-пропанольная суспензия из УНТ подвергалась ультразвуковому диспергированию в течение 15 мин при $60 \pm 2^\circ\text{C}$;

в) далее к уже разогретой суспензии по каплям вливался 1 масс.% водный раствор KMnO_4 (Sigma Aldrich, 99,0%), и реакционная смесь подвергалась в течение 30 мин механическому перемешиванию при той же температуре;

г) после окончания процесса синтеза, который фиксировался изменением цвета реакционной смеси, влажный УНТ/ MnO_2 -композит фильтровался и промывался в дистиллированной воде до нейтрального pH, а затем сушился в вакуумном сушильном шкафу при 120°C на протяжении 4 ч.

Отметим, что между исходными веществами выполнялись следующие массовые соотношения: УНТ: $\text{KMnO}_4 = 1:2,8$ и ИПС: $\text{KMnO}_4 = 1:1,9$. Содержание политетрафторэтилена при этом составляло 2,5 масс.% от общего количества УНТ и KMnO_4 в пересчете на сухой остаток.

Монтаж ячейки СК

для 2- и 3-электродных измерений

Электроды для электрохимических измерений изготавливались прессованием композита при нагрузке в 8 тонн на гидравлическом прессе Atlas Power T8 в диск диаметром 13 мм. Массы положительного и отрицательного электродов в оптимизированной ячейке асимметричного СК составляли 6 и 5 мг соответственно, а рабочих электродов при 3-электродных измерениях – 6 мг.

Важно отметить, что в качестве вспомогательного электрода (в 3-электродных измерениях) и отрицательно заряженного катода (в 2-электродных) использовался композит на основе активированного угля (АУ) производства Haucarb и политетрафторэтилена. Исходный АУ в виде мелкодисперсного порошка перед прессованием смешивали со связующей полимерной добавкой (60 масс.% водная суспензия политетрафторэтилена от Sigma Aldrich) в среде ИПС (10 мл спирта на 1 г порошка). Содержание сухого связующего в смеси с АУ-материалом было аналогично УНТ/ MnO_2 -композиту, то есть 3 масс.%. Во время механического перемешивания смеси ИПС испарялся, оставляя высоковяз-

кую пульпу, которая затвердевала после 4 ч вакуумной сушки при 120°C.

Готовые электроды размещались на титановой фольге (Goodfellow Cambridge), которая выступала в роли коллектора тока, а между ними прокладывался бумажный высокопористый сепаратор MP40AC производства Nirpon Kodoshi. В завершение ячейки пропитывались электролитом (1,0М водным раствором Na₂SO₄) и герметизировались пленкой Parafilm M для замедления скорости испарения растворителя из системы (рис. 1).

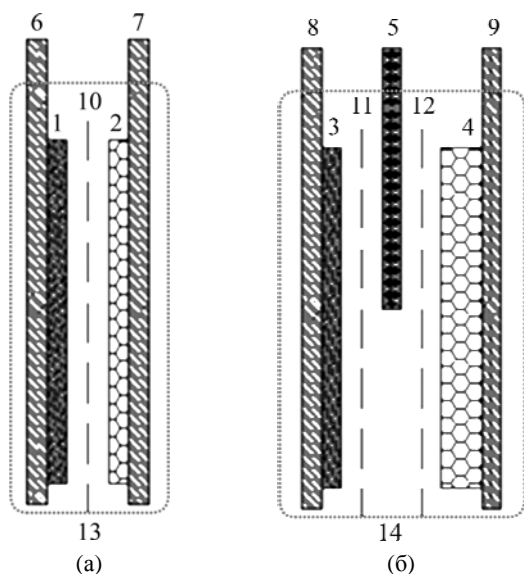


Рис. 1. Структура 2- (а) и 3-электродной (б) ячеек СК для электрохимических измерений: 1 – анод (положительно заряженный электрод); 2 – катод (негативно заряженный электрод); 3 – рабочий электрод; 4 – вспомогательный электрод; 5 – электрод сравнения; 6–9 – коллектор тока; 10–12 – сепаратор; 13–14 – герметизирующая пленка.

Как видно из приведенного выше рисунка, структура ячейки для 3-электродных измерений была аналогична 2-электродной. Отличие первой заключалось лишь в наличии двух слоев сепаратора, между которыми размещался электрод сравнения – тонкая серебряная проволока, покрытая малорастворимым сульфатом серебра. Данный электрод сравнения (Ag, Ag₂SO₄/Na₂SO₄) готовился путем медленного растворения серебра в горячей концентрированной серной кислоте с последующей его промывкой в дистиллированной воде. Потом он калибровался в режиме разомкнутой цепи с помощью «стандартного» хлорсеребряного электрода сравнения. Так, его потенциал относительно системы Ag, AgCl/KCl(3,5M) составлял +0,137 В со смещением не более 0,5 мВ/ч.

1.2. Физико-химический и электрохимический анализ материалов, электродов и ячеек СК

Для определения содержания MnO₂ в готовом композите, а также механизма его закрепления

на поверхности УНТ использовался термогравиметрический метод анализа (ТГА) в сочетании с дифференциальным термическим анализом (ДТА) – прибор SDT Q600 от TA Instruments, при котором происходило сжигание образца в атмосфере воздуха (температура повышалась постепенно от комнатной до 1000°C в течение 45 мин).

Пористая структура УНТ/MnO₂-композита и АУ-материала исследовалась на приборе ASAP 2420 от Micrometrics путем адсорбции/десорбции азота при 77К, затем экспериментальные данные обрабатывались по методу Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) для определения удельной площади поверхности и теории функционала плотности (Density Functional Theory – либо просто DFT) для распределения пор по размерам.

Микрофотография синтезированного УНТ/MnO₂-образца была получена с помощью туннельной электронной микроскопии (ТЭМ) с использованием прибора HRTEM JEOL-2100F. Для этого готовый композит на протяжении 30 мин диспергировался на ультразвуковой мешалке в среде ацетона и далее наносился на медную сетку для анализа.

Побочные соединения, которые могли образоваться во время синтеза УНТ/MnO₂-композита, исследовались методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Так, свежеприготовленный композиционный материал промывался в дейтерированной воде, которая после этого поступала в спектрометр Bruker 400 для анализа на ядре ¹H.

Изменение pH реакционной смеси в процессе синтеза регистрировалось pH-метром Metrohm 744 в течение 90 мин (каждые 30 с) при комнатной температуре.

Количество ИПС, которые способны адсорбировать нанотрубки, определяли следующим образом: к 0,5 масс.% водной суспензии из УНТ (масса дисперсионной фазы М составляла 50 мг) добавлялась смесь воды и *изо*-пропанола с концентрацией спирта (C₀) 0,5М; после интенсивного перемешивания и отстаивания (от 1 мин до 2 ч при 60°C) твердые частички отфильтровывались, а жидкий остаток пропусклся при комнатной температуре (~ 20°C) через сталагмометр с диаметром капилляра 0,34 мм для определения изменения поверхностного натяжения раствора (σ) по упрощенной формуле:

$$\sigma \approx \sigma_0 \frac{n}{n_0}, \quad (5)$$

где σ₀ – поверхностное натяжение воды (σ₀ = 72,7·10⁻³ Дж/м² при 20°C); n и n₀ – количество капель исследуемого раствора и эталонной жидкости (вода), что проходило через капилляр сталагмометра.

Далее по уравнению (6) рассчитывали равновесные концентрации ИПС в воде после завершения процесса адсорбции:

$$C = \frac{\exp\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{B} - 1\right)}{A}, \quad (6)$$

где A – константа, зависящая от природы спирта и возрастающая в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу ($A = 13,0$ л/моль для ИПС); B – постоянная для всего гомологического ряда ($B = 9,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), связанная с величиной максимальной адсорбции. Значения констант A и B для *изо*-пропанола были предварительно определены также сталагмометрическим методом для системы спирт-вода, используя уравнения Гиббса, Шишковского и Ленгмюра [17].

Наконец, величины удельной адсорбции (a) для всех времен выдерживания рассчитывались по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{M}, \quad (7)$$

где V – суммарный объем жидкой фазы, то есть дисперсионной среды УНТ-суспензии (10 мл) и смеси воды с ИПС (10 мл).

Электрохимические измерения проводились методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при разной скорости развертки потенциала (от 3 до 50 мВ/с) и импедансной спектроскопии (ИС) при частоте от 100 кГц до 10 мГц в 3- и 2-электродной ячейках (температура опыта – $20^\circ \pm 2\text{C}$) на потенциостате AUT30 (Autolab).

Величина удельной емкости (c) из кривых ЦВА определялась по уравнению:

$$c = \frac{Q}{Um}, \quad (8)$$

где m – масса одного либо двух электродов в случае 3- либо 2-электродных измерений соответственно; Q – среднее количество электрики при заряде и разряде; U – напряжение тестирования при 2-электродных измерениях или разница потенциалов при 3-электродных.

По спектрам электрохимического импеданса, типичный вид которых показан на рис. 2а, были рассчитаны составляющие внутреннего сопротивления СК, а именно: R_1 – эквивалентное последовательное сопротивление, включающее в себя сопротивление электролита, сепаратора и омическое сопротивление самого электродного материала; R_2 – контактное сопротивление на границе электрод/металлический коллектор тока, а также поляризационное сопротивление фарадеевского процесса; R_3 – диффузионное или эквивалентное распределенное сопротивление,

характеризующее сопротивление ионов в порах электродного материала [18–20].

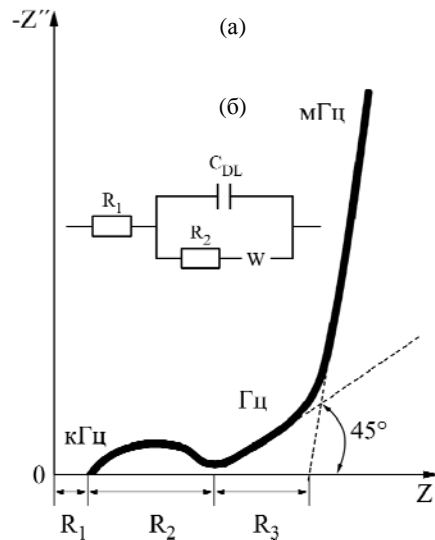


Рис. 2. Вид типичного годографа импеданса для пористого электрода с псевдоемкостью (а) и его электрическая схема, где C_{DL} – емкость двойного электрического слоя (б).

Величина R_1 определялась при максимальной частоте (в нашем случае это 100 кГц); R_2 – при средних частотах, где заканчивается «полукруг», а R_3 – при малых частотах путем линейной аппроксимации вертикального участка кривой на ось абсцисс, который идет после отрезка, находящегося к ней под углом в 45° (т.н. элемент Варбурга – W).

Удельная емкость из годографа импеданса рассчитывалась по формуле:

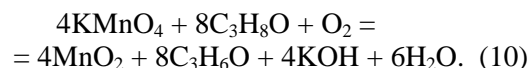
$$c = -\frac{1}{2\pi f Z'' m}, \quad (9)$$

где f – частота (10 мГц); Z'' – мнимая часть импеданса при данной частоте.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Оптимизация условий синтеза УНТ/ MnO_2 -композиата

Основной процесс восстановления перманганата калия до диоксида марганца с помощью *изо*-пропанола ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) на открытом воздухе может быть описан следующим уравнением реакции:



В результате этого ИПС окисляется до ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и происходит подщелачивание раствора, что хорошо видно на рис. 3, где представлена зависимость изменения рН реакционной смеси от времени эксперимента.

Если рассматривать приведенную выше зависимость в более узком временном интервале, где

происходит прыжок pH после добавления KMnO_4 к $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ раствору, то можно заметить замедление его роста по прошествии получаса от начала измерений. Что объясняется параллельным протеканием побочной реакции образования манганата калия в щелочной среде и частичным окислением ацетона до уксусной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):

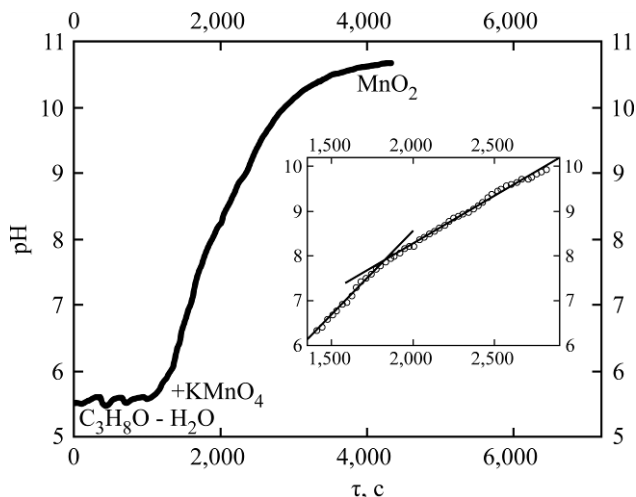
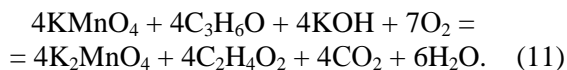
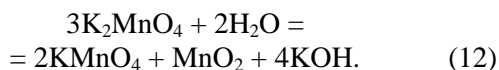


Рис. 3. Изменение pH раствора во время прохождения окислительно-восстановительной реакции между KMnO_4 и ИПС.

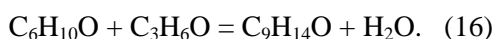
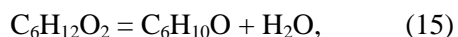
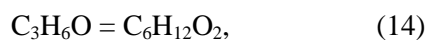
Известно, что K_2MnO_4 нестабилен и медленно диспропорционирует в воде согласно уравнению, поэтому подщелачивание среды продолжается:



Затем гидроксид калия, реагируя с уксусной кислотой, дает одноименный ацетат ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$):



Более того, наличие щелочной среды создает потенциальную возможность для альдольной самоконденсации ацетона в диацетоновый спирт ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), а далее при дегидратации (сушке) в мезитилоксид ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), изофорон ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$) и др. [21]:



Все эти продукты конденсации являются крайне нежелательными примесями для УНТ/ MnO_2 композита, так как имеют высокие температуры кипения и малорастворимы в воде, что осложняет их удаление из реакционной смеси [22–24]. Причем нанотрубки и осажденный на них диоксид марганца обладают каталитическими свойствами, что может облегчить протекание

этих побочных процессов – уравнения (13–15) [25, 26]. То есть ацетон, являющийся главным их инициатором, необходимо выводить из системы в процессе синтеза. Для этого рабочая температура в реакторе должна быть выше температуры его кипения (56°C), но при этом ниже температуры кипения *изо*-пропанола (82°C), ввиду того что спирт участвует в основной окислительно-восстановительной реакции – уравнение (10). Поэтому, исходя из описанных выше условий, для данного синтеза была выбрана температура $\sim 60^\circ\text{C}$ (использование повышенной температуры позволяет также ускорить процесс трансформации KMnO_4 в MnO_2).

Отсутствие продуктов конденсации ацетона в промывочных водах УНТ/ MnO_2 композита, синтезированного при 60°C , подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (рис. 4), поскольку сигналы карбонильных соединений должны находиться в области от 8 до 10,5 м.д. [27], а на нашем ^1H -спектре отсутствуют пики с м.д. выше 4,9.

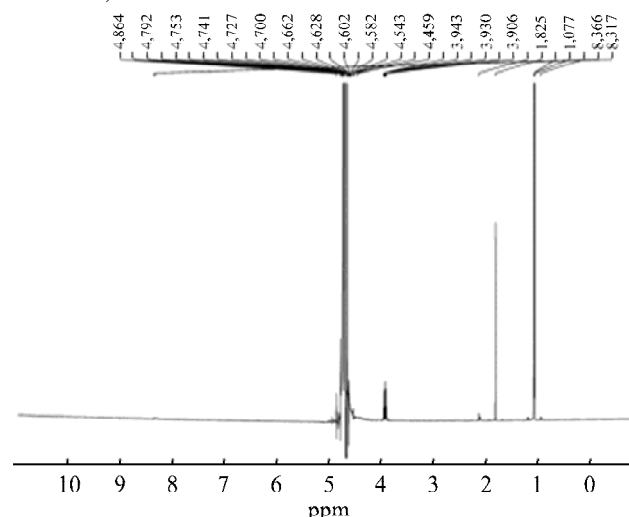
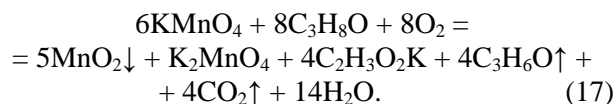


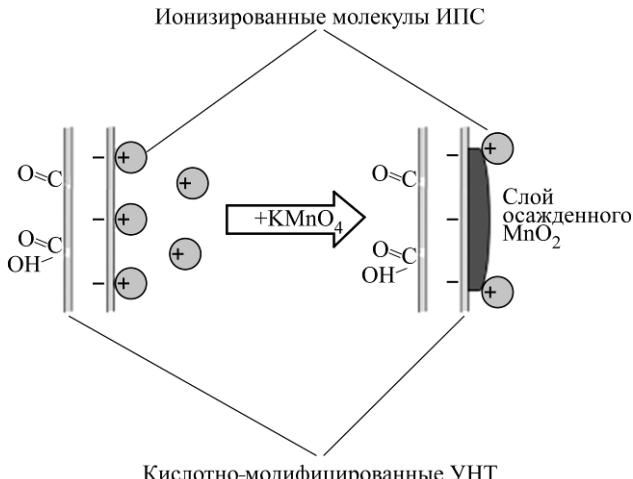
Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр промывочного раствора УНТ/ MnO_2 -композита.

Следовательно, суммарное уравнение реакции синтеза УНТ/ MnO_2 композита, включающее как основные – уравнение (10), так и побочные процессы – уравнения (11–13), выглядит следующим образом:



Как видно из этого уравнения, часть прекурсора расходуется на образование побочных продуктов (K_2MnO_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), которые довольно легко удаляются при промывке и нагревании. То есть ожидаемый выход продукта (MnO_2) составляет 45–50%. Для восстановления всего количества перманганата калия с помощью *изо*-пропанола, но при этом во избежание накоп-

ления спирта в объеме раствора последний берется в небольшом избытке.



Кислотно-модифицированные УНТ
Рис. 5. Механизм синтеза УНТ/ MnO_2 -композита.

Возможный механизм осаждения MnO_2 на поверхности УНТ приведен на рис. 5: сначала во время ультразвукового диспергирования молекулы *изо*-пропанола ионизируются в растворе до $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}^+$ -частиц и затем адсорбируются на неокисленной поверхности нанотрубок, которая после кислотной модификации становится негативно заряженной [28, 29]. Добавление в систему перманганата калия дает окислительно-восстановительную реакцию – уравнение (10), и УНТ покрываются слоем диоксида марганца, удерживаемого на их поверхности за счет электростатического взаимодействия [30]. При этом возникновение хемосорбции между компонентами бинарного композита мало вероятно, так как реакция по уравнению (4) термодинамически менее выгодна, чем реакция по уравнению (10) (изменение свободной энергии Гиббса для них, рассчитанное согласно методике и справочным данным [31, 32], составляет $-1560,12$ и $-2815,41$ кДж/моль соответственно). Данное предположение подтверждается результатами ДТА (рис. 6).

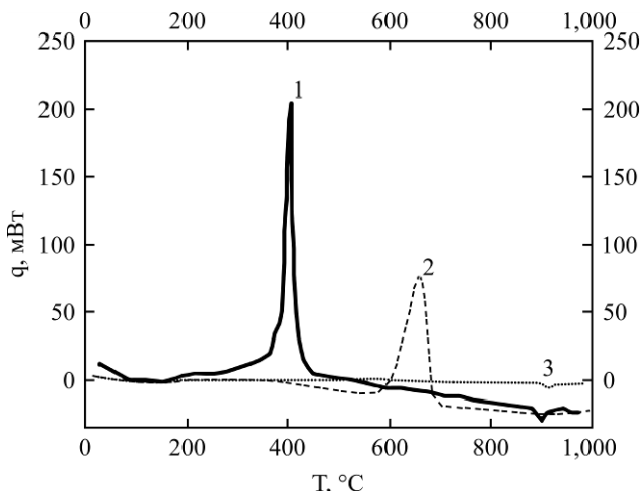


Рис. 6. ДТА-кривые УНТ/ MnO_2 -композита (1), чистых УНТ (2) и MnO_2 (3).

Так, при сжигании композиционного материала в среде воздуха наблюдается лишь один пик, отвечающий за тепловой эффект окисления УНТ: он несколько смещен в область более низких температур по сравнению с исходными нанотрубками, возможно, из-за наличия MnO_2 , обладающего каталитическими свойствами [33] и термически инертного в исследуемом температурном диапазоне. Отсутствие же других пиков на кривой 1 свидетельствует о физическом механизме адсорбции оксида переходного металла на поверхности углеродного каркаса.

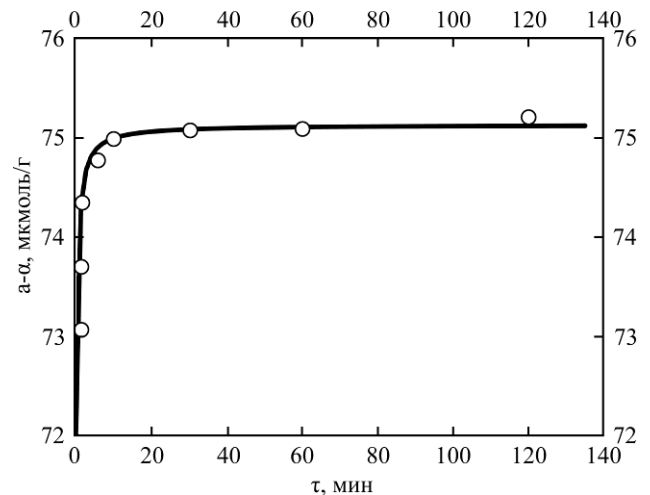


Рис. 7. Кинетика адсорбции ИПС на УНТ при 60°C .

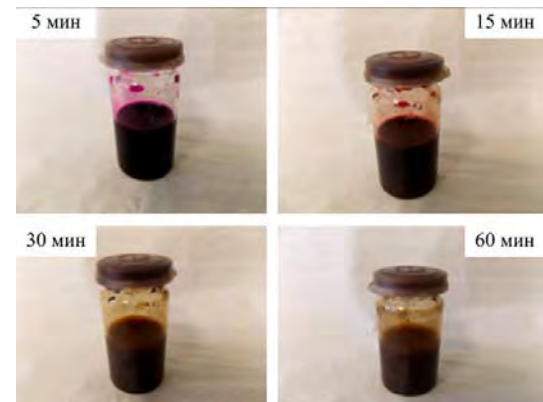


Рис. 8. Изменение цвета раствора во время восстановления KMnO_4 до MnO_2 *изо*-пропанолом при 60°C .

Для определения времени, необходимого для адсорбции ИПС на УНТ и трансформации всего KMnO_4 в MnO_2 , рассмотрим рис. 7 и 8. Как видно из рис. 7, поверхность нанотрубок насыщается молекулами *изо*-пропанола уже через 10 мин после начала ультразвукового диспергирования (за это время адсорбция достигает величины ~ 75 мкмоль/г, то есть более 99% от ее максимально возможного значения). Реакция восстановления перманганата калия до диоксида марганца более длительна и проходит приблизительно за 30 мин, о чем свидетельствует изменение окраски раствора от пурпурного до коричневого (рис. 8).

Таким образом, в этом подразделе были детально проанализированы основные и побочные процессы синтеза УНТ/ MnO_2 -композита, механизм закрепления диоксида марганца на поверхности нанотрубок, а также оптимизированы условия проведения процесса осаждения (температура, время, соотношения реагентов и т.п.). Вторая задача заключалась в определении физико-химических и электрохимических характеристик полученного композиционного материала.

2.2. Физико-химические, электрохимические свойства УНТ/ MnO_2 - и АУ-композитов, а также асимметричного СК на их основе

Для определения точного соотношения между УНТ и MnO_2 в готовом композите, синтезированном при условиях, описанных выше, приведены ТГА-кривые (рис. 9). Согласно этим кривым, нанотрубки полностью сгорают до 700°C , а диоксид марганца выдерживает нагрев до 1000°C практически без изменений в массе и лишь незначительно дегидратируется при $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Такое резкое уменьшение веса композита при 400°C и дальнейшая его стабилизация связаны с окислением УНТ и остатком в исследуемом образце только MnO_2 , отвечающим процентному содержанию порядка 55 масс.%. Эти результаты довольно хорошо согласуются с расчетными данными по выходу MnO_2 , согласно суммарному уравнению (17), описывающему основные и побочные процессы в ходе синтеза УНТ/ MnO_2 -композита.

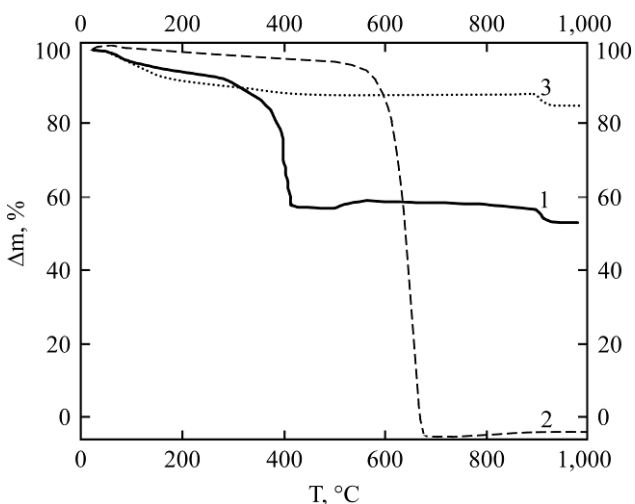


Рис. 9. ТГА-кривые УНТ/ MnO_2 -композита (1), чистых УНТ (2) и MnO_2 (3).

Получить качественное изображение синтезированного композиционного материала с помощью метода ТЭМ не представляется возможным, так как подготовка образца перед экспериментом требует диспергации, что приводит к его разрушению (рис. 10). Данная фотография

служит также косвенным доказательством отсутствия химических взаимодействий между УНТ и MnO_2 : физические связи легко разрушаются при ультразвуковом диспергировании, что можно отнести к недостаткам предложенного здесь гидротермального метода.

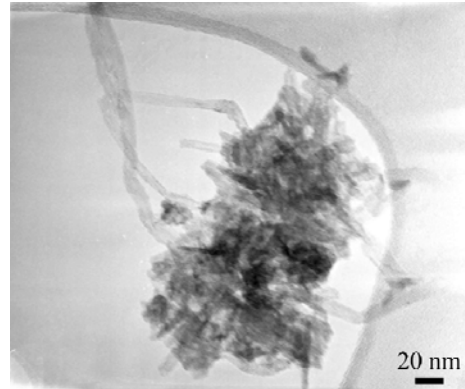


Рис. 10. ТЭМ-фотография УНТ/ MnO_2 -композита.

Тем не менее синтезированный УНТ/ MnO_2 -композит демонстрирует хорошие емкостные характеристики. Так, удельная емкость композита возрастает более чем в 5 раз по сравнению с исходными нанотрубками (рис. 11). Прямоугольный вид ЦВА-кривой 1 свидетельствует об отличных электропроводных свойствах композиционного материала, а значит, и о равномерном распределении диэлектрического диоксида марганца между УНТ. Данные ЦВА хорошо согласуются с результатами ИС (рис. 12): значение эквивалентного последовательного сопротивления УНТ/ MnO_2 -композита составляет лишь $0,15 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а контактного – менее $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Из анализа ЦВА УНТ/ MnO_2 -композита следует, что он является подходящим анодным материалом для асимметричного СК, обеспечивая диапазон рабочих потенциалов от $-0,1$ до $+0,8 \text{ В}$. В качестве же катода может быть использован электрод на основе АУ, электрохимические характеристики которого приведены на рис. 13 и 14. Электрод из этого материала позволяет разворачивать потенциал в катодную область до $-0,9 \text{ В}$, дальнейшая его поляризация приводит к процессу выделения водорода (пик при $-1,0 \text{ В}$ на ЦВА-кривой 2), что является крайне нежелательным для ячейки СК. Годограф АУ-электрода показывает, что его омическое сопротивление сопоставимо с аналогичным сопротивлением УНТ/ MnO_2 -композита.

Величины всех составляющих внутреннего сопротивления электродов, а также их емкостей, полученные из спектров ИС, приведены в предельной таблице.

Проанализируем их, а также годографы на рис. 12 и 14 более детально: «незавершенность»

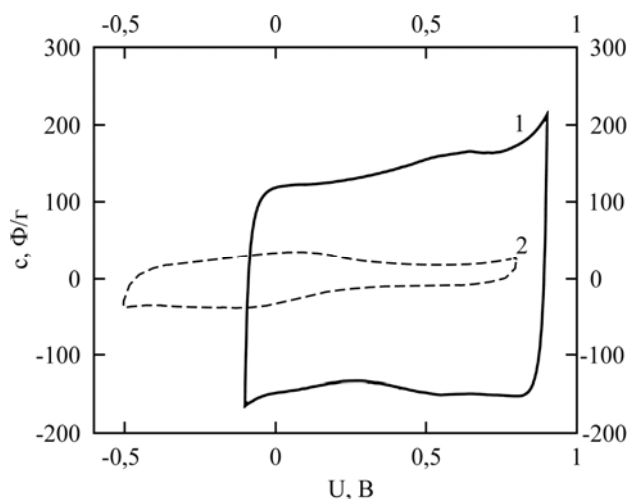


Рис. 11. ЦВА УНТ/MnO₂-композиата (1) и чистых УНТ (2) при скорости развертки 5 мВ/с.

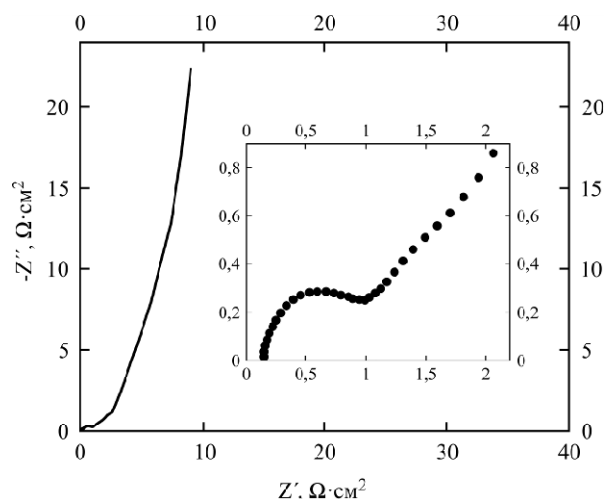


Рис. 12. ИС УНТ/MnO₂-композиата при потенциале +0,8 В.

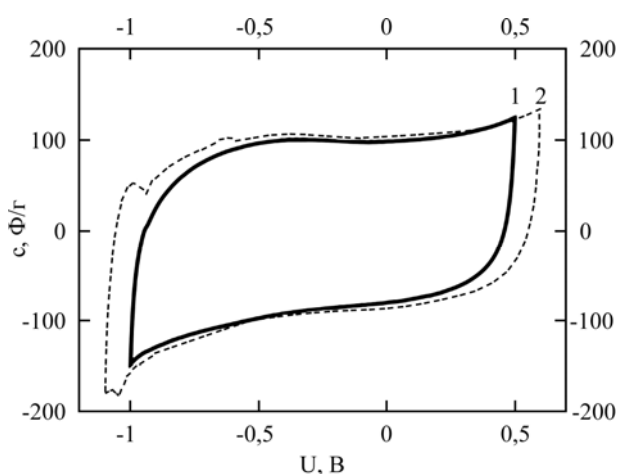


Рис. 13. ЦВА АУ-композиата при скорости развертки 5 мВ/с в диапазоне потенциалов от -1,0 до +0,5 В (1) и от -1,1 до +0,6 В (2).

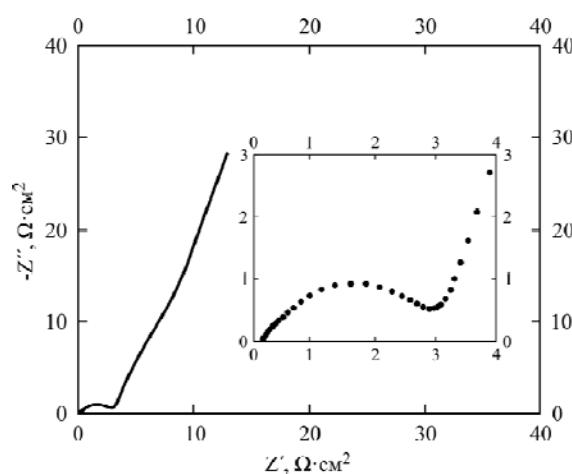


Рис. 14. ИС АУ-композиата при потенциале -0,9 В.

Таблица. Составляющие внутреннего сопротивления углеродных электродов, полученные из спектров электрохимического импеданса

Тип электрода	R_1 (Ом·см ²)	R_2 (Ом·см ²)	R_3 (Ом·см ²)	c (Ф/г)
УНТ/MnO ₂	0,14	0,94	2,27	157,36
АУ	0,15	2,89	2,92	124,94

полуокруга ИС-кривой УНТ/MnO₂-композиата свидетельствует о хорошем контакте между металлическим коллектором тока и электродом (величина контактного сопротивления R_2 незначительна), что достигается, скорее всего, за счет слабо развитой поверхности композиционного материала. В результате этого эквивалентное распределенное сопротивление R_3 , зависящее от диффузии ионов электролита в порах материала, на 22% ниже, чем у АУ-электрода, а удельная емкость выше на 20% и реализуется главным образом за счет протекания фарадеевского процесса переноса электрона. Ведь для формирования емкости в конденсаторе двойного электрического слоя удельная площадь поверхности очень важна, а согласно методу БЭТ у УНТ/MnO₂-

композиата она составляет лишь 188 м²/г, тогда как у АУ – почти на порядок выше (1778 м²/г).

Распределение нанопор по размерам для описанных выше материалов, рассчитанное по DFT-методике, представлено на рис. 15. Как и предполагалось, в АУ-материале преобладают в основном небольшие, 1,5–2 нанометровые поры, которые можно отнести к супермикропорам [34]. Они дают наибольший вклад в емкость электрода, но при этом движение ионов электролита в них затруднено. Если же говорить про структуру УНТ/MnO₂-композиата, то там наблюдается более широкое распределение пор по размерам: от мезо- (5 нм) до больших макропор (110 нм), но главный пик приходится на диаметр 18 нм. Поры такого размера служат в основном

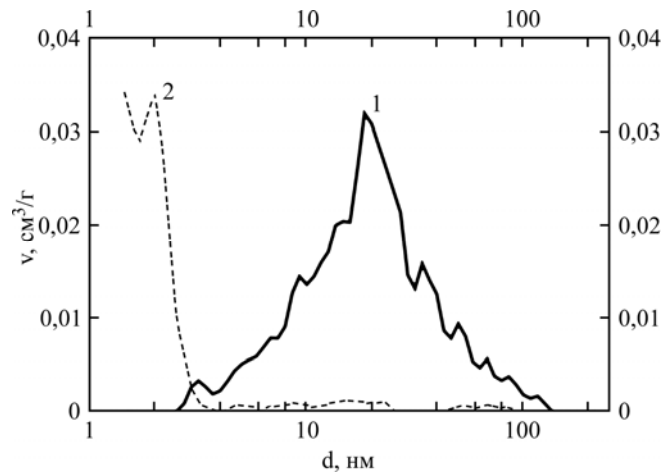


Рис. 15. Распределение пор по диаметрам для УНТ/MnO₂-композиата (1) и АУ (2).

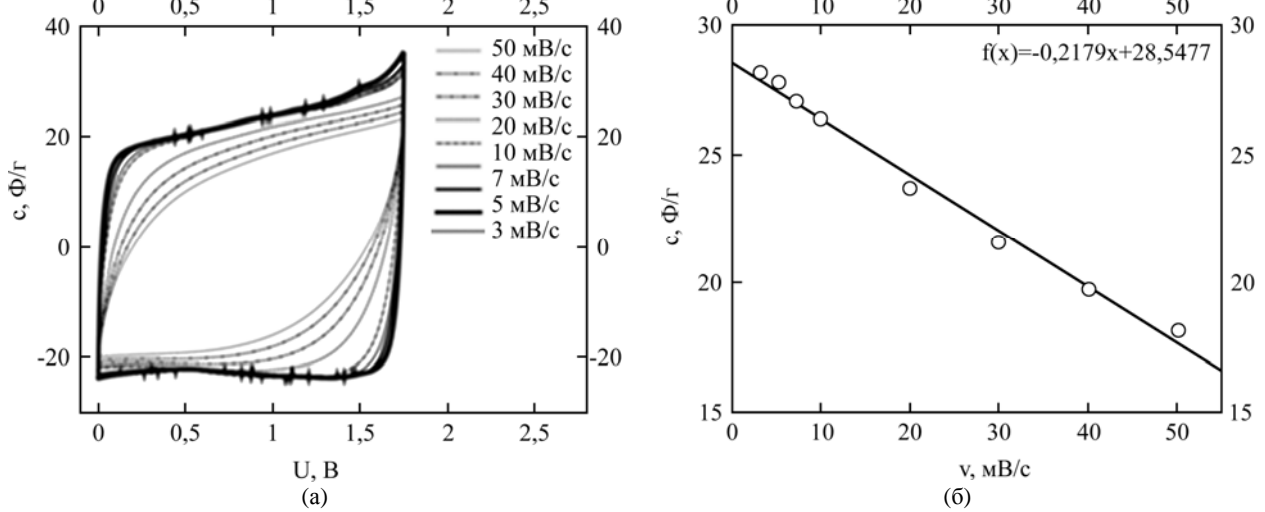


Рис. 16. ЦВА асимметричного СК при разной скорости развертки (а) и зависимость его удельной емкости от скорости развертки (б).

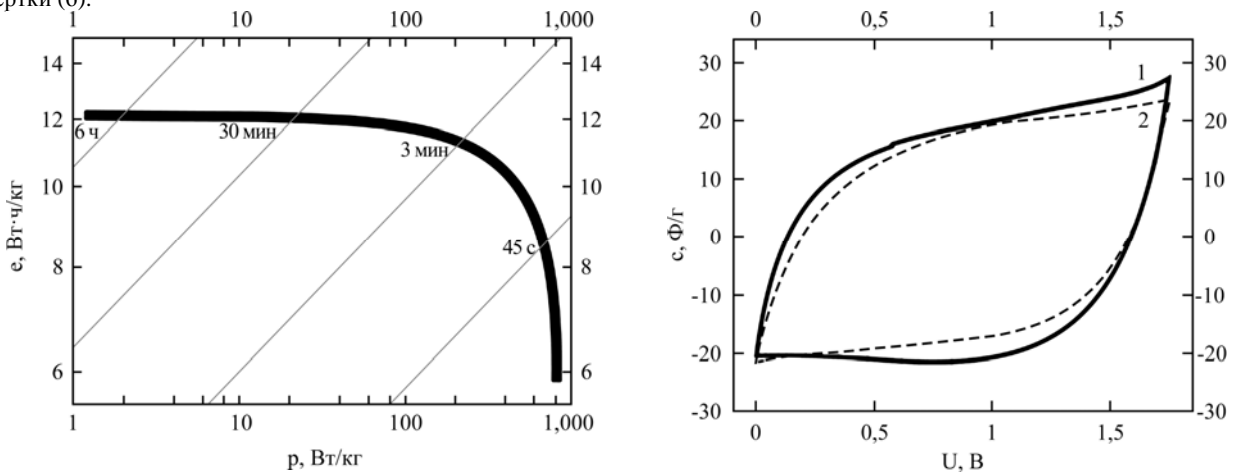


Рис. 17. Зависимость Рейгона асимметричного СК.

Рис. 18. ЦВА кривой асимметричного СК при скорости 50 мВ/с: 1 – «свежая» ячейка; 2 – ячейка, прошедшая 10000 циклов заряд/разряд.

как транспортные каналы, облегчая доступ ионов электролита к активному материалу [35].

Исследование электрохимических свойств синтезированного композита и электрода на основе угля от Наусагб дает возможность рассчитать по уравнению (2) соотношение масс анода (УНТ/MnO₂) и катода (АУ) в ячейке асимметричного СК для реализации максимально возможного напряжения на ее клеммах – 1,2 к 1. ЦВА-кривые СК с такими электродами пред-

ставлены на рис. 16а. При этом максимальная удельная емкость СК на основе электрохимической системы (–)АУ/Na₂SO₄/Na₂SO₄/УНТ/MnO₂(+) составляет 28,55 Ф/г при рабочем напряжении 1,75 В (рис. 16б).

На основе значений удельной энергии (e) и мощности (p) собранной ячейки асимметричного СК, рассчитанных по следующим формулам, была построена зависимость Рейгона (рис. 17):

$$e = \frac{cU^2}{2 \cdot 3,6}, \quad (18)$$

$$p = \frac{e}{\tau}, \quad (19)$$

где τ – время разряда СК, определенное из кривых ЦВА.

Как видно из рейгоновской кривой, данный СК способен запасать около 12 Вт·ч/кг удельной энергии, а максимально достижимая удельная мощность приближается к 1 кВт/кг, что вполне сопоставимо с коммерческими продуктами, имеющимися на рынке [1]. Таким образом, по удельным характеристикам он занимает нишу между традиционными конденсаторами двойного электрического слоя и свинцово-кислотными аккумуляторами.

Эксперименты по циклируемости описанного выше СК показали, что даже после 10 тысяч заряд/разрядных циклов от 0 до 1,75 В при скорости развертки 50 мВ/с (рис. 18) падение емкости в ячейке составило не более 10% от начального значения. Следовательно, исследуемая электрохимическая система асимметричного СК в целом и электрод на основе УНТ/MnO₂ в частности демонстрируют стабильность основных параметров во время эксплуатации, что дает возможность использовать данный метод экспресс-синтеза УНТ/MnO₂-композиата для последующего его применения в энергонакопительных устройствах.

ВЫВОДЫ

Был получен УНТ/MnO₂-компонит путем модифицирования гидротермального метода синтеза через восстановление перманганата калия до диоксида марганца непосредственно на поверхности нанотрубки с адсорбированным слоем *изо*-пропанола. При этом время синтеза было снижено до 45 минут по сравнению с многочасовой «классической» методикой. Описан возможный механизм процесса осаждения, а также проанализированы побочные реакции, протекающие во время синтеза, и предложены меры по минимизации их влияния.

Установлено, что MnO₂ закрепляется на поверхности углеродной нанотрубки за счет физической адсорбции, химическое же взаимодействие отсутствует. Несмотря на это, данный композиционный материал демонстрирует отличные электропроводные и емкостные свойства (эквивалентное последовательное сопротивление не превышает 0,14 Ом·см², а удельная емкость составляет более 157 Ф/г). Собранный на его основе асимметричный СК с водным раствором электролита (1,0М Na₂SO₄) имеет следующие показатели по удельной энергии и мощности:

12,14 Вт·ч/кг и 0,82 кВт/кг соответственно, при рабочем напряжении 1,75 В.

Автор выражает свою благодарность университету Ноттинггема (Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии) за предоставленное оборудование, использованное в процессе выполнения некоторых экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

- Burke A. *Proc IEEE*. 2007, **95**, 806–820.
- Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S., et al. *Energy Environ Res*. 2013, **3**, 156–165.
- Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. *RSC Adv*. 2013, **3**, 13059–13084.
- Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. NY.: Kluwer, 1999. 698 p.
- Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Frackowiak E., Beguin F. *Appl Phys A*. 2006, **82**, 567–573.
- Revie R.W., Uhlig H.H. *Corrosion and Corrosion Control*. NY.: John Wiley & Sons, 2008. 490 p.
- Xu C., Kang F., Li B., Du H. *J Mater Res*. 2010, **25**, 1421–1432.
- Simon P., Gogotsi Y. *Nat Mater*. 2008, **7**, 845–854.
- Chen W., Fan Z., Gu L., Bao X., Wang C. *Chem. Commun.* 46 (2010) 3905–3907.
- Eder D. *Chem Rev*. 2010, **110**, 1348–1385.
- Subramanian V., Zhu H.W., Wei B.Q. *Electrochem Commun*. 2006, **8**, 827–832.
- Xie X., Gao L. *Carbon*. 2007, **45**, 2365–2373.
- Xia H., Wang Y., Lin J., Lu L. *Nanoscale Res Lett*. 2012, **7**, 1–10.
- Papa A.J. Propanols. *Ullmann's Encycl. of Ind. Chem*. 2002, 1–12.
- Weber M., Pompetzki W., Bonmann R., Weber M. Acetone: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem*. 2014, 1–19.
- Shaffer M.S.P., Fan X., Windle A.H. *Carbon*. 1998, **36**, 1603–1612.
- Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., Zelenev A.S. *Colloid and Surface Chemistry*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001. 774 p.
- Su L., Gong L., Lu H., Xu Q. *J. Power Sources*. 2014, **248**, 212–217.
- Padmanathan N., Selladurai S. *RSC Adv*. 2014, **4**, 6527–6534.
- Kotz R., Carlen M. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 2483–2498.
- Ramanamurti K.V., Salvaipati G.S. *Ind J Chem*. 1999, **38B**, 24–28.
- Fuge E.T.G., Bowden S.T., Jones W.J. *J Phys Chem*. 1952, **56**(8), 1013–1016.
- New Jersey Department of Health and Senior Services. *Hazardous Substance Fact Sheet: Mesityl Oxide*, CAS Number: 141-79-7, 1999, URL: <http://www.msdshazcom.com/Chemicals-Lists/>

[NJ_RTK/English/\(NJ-RTK\)-1195-MESITYL-OXIDE.pdf](#)

24. DOW Chemical. *Product information: Isophorone*, CAS Number: 78-59-1, 2002, URL: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0119/0901b803801195d7.pdf?filepath=oxysolvents/pdfs/noreg/327-0030.pdf&fromPage=GetDoc.
25. Serp P., Corrias M., Kalck P. *Appl. Catal., A*. 2003, **253**(2), 337–358.
26. Xi Y., Reed C., Lee Y.K., Ted S. *J. Phys. Chem.* 2005, **109**(37), 17587–17596.
27. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. *ЯМР-спектроскопия в органической химии*. Л.: Химия, 1983. 272 с.
28. Damodaran R., Moudgil B.M. *Colloid Surface A*. 1993, **80**(2–3), 191–195.
29. Voccaccini A.R., Cho J., Roether J.A., Thomas B.J.C., et al. *Carbon*. 2006, **44**, 3149–3160.
30. Wang Y., Zhitomirsky I. *Langmuir*. 2009, **25**(17), 9684–9689.
31. Graetzel M., Infelta P. *The Basis of Chemical Thermodynamic*. USA: Universal Publishers, 2000. 542 p.
32. *Краткий справочник физико-химических величин*. Изд. 9, под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. СПб.: Специальная литература, 1998. 232 с.
33. Nitta M. *Appl Catal.* 1984, **9**(2), 151–176.
34. Kaneko K. *J Membr Sci.* 1994, **96**(1–2), 59–89.
35. Изотов В.Ю., Громадский Д.Г., Малетин Ю.А. *Научные вестни НТУУ «КПИ»*. 2008, **6**, 114–118.

Поступила 18.11.14

Summary

The hydrothermal technique for the express-synthesis of a composite based on carbon nanotubes (CNTs) and manganese dioxide was proposed in this work. It is based on a direct reduction of potassium permanganate from water-*iso*-propanol media. The conditions of the synthesis (time, temperature, ratios between reagents) were optimized, and the primary and secondary processes that take place in the system were considered in detail. The synthesized CNT/MnO₂-composite was studied by means of a wide range of physico-chemical and electrochemical methods to assess a possibility to use it as a positively charged electrode of an asymmetric supercapacitor (SC). The assembled SC-cell based on this composite and an activated carbon electrode keeps a sufficiently high specific power comparable with the traditional electrochemical double layer capacitors (0.82 kW/kg), while the energy density increased more than two-fold (12.14 W·h/kg).

Keywords: hydrothermal express-synthesis, CNT/MnO₂-composite, asymmetric supercapacitor.