

УДК 544.076.32(54.05+543.55)

## МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $Mn_xO_y$ /МУНТ

© 2021 г. Ю. А. Захаров<sup>1</sup>, Г. Ю. Сименюк<sup>1</sup>, \*, Е. В. Качина<sup>1</sup>,  
Ю. Н. Дудникова<sup>1</sup>, В. Г. Додонов<sup>1</sup>, З. Р. Исмагилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО Российской академии наук,  
Советский пр., 18, Кемерово, 650000 Россия

\*e-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

В работе восстановлением С-матрицей (многостенные углеродные нанотрубки – МУНТ) перманганата калия из водных растворов получены и охарактеризованы наноструктурированные композиты (НСК)  $Mn_xO_y$ /МУНТ. Методами РФА, МУРР, сорбционной порометрии (СП), РЭМ, ПЭМ изучены морфология и текстура МУНТ и НСК на их основе с целью выяснения влияния  $Mn_xO_y$ -наполнителя на их свойства и на электроемкостные характеристики композитных электродов в модельных ячейках суперконденсаторов (СК). Сопоставление результатов ПЭМ, МУРР и СП показало, что МУНТ имеют узкие распределения по размерам диаметра каналов (2–5 нм), внешнего диаметра (18–23 нм) и толщины стенок (2–12 нм). При этом сплетения (“волокна”) нанотрубок формируют мезо- и макропоры (20–80 нм), вероятно, щелевидной формы. В НСК частицы наполнителя формируются в виде нанотолщинных квазицеллюлоз из нанокристаллитов  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , а также в виде агрегатов на поверхности доступных для электролита внутренних каналов и на внешней поверхности МУНТ и частично блокируют каналы МУНТ. Размеры агрегатов и эффект блокировки каналов и мезопор возрастают с увеличением температуры получения НСК и содержания  $Mn_xO_y$ -наполнителя. Электрическая емкость НСК в потенциальном окне  $\pm 1$  В выше емкости МУНТ ввиду вклада псевдоемкости при протекании на поверхности НСК редокс-процессов с участием  $Mn_xO_y$ . При оптимальном содержании наполнителя (около 5 мас. % по Mn) происходит возрастание емкости НСК-электродов в 1.5 (при  $v = 10$  мВ/с) и 2.5 (при  $v = 80$  мВ/с) раза по сравнению с МУНТ-электродами.

**Ключевые слова:** наноструктурированные композиты, оксиды марганца, углеродные нанотрубки, электродные материалы, суперконденсаторы

DOI: 10.31857/S0002337X21050110

### ВВЕДЕНИЕ

В работах, посвященных получению и исследованию свойств углерод-матричных наноструктурированных композитов (НСК) [1–8], многочисленность которых в значительной мере связана с доказанной перспективностью их использования в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) [7–17], слабоизученными остаются вопросы влияния морфологии НСК (пористой структуры, форморазмерных характеристик наночастиц наполнителей, их агрегирования, топографии размещения на поверхности матриц, включая блокировку пор) на накопление электрического заряда при их поляризации. Связано это в значительной степени с методическими сложностями привлечения прямых методов (прежде всего ПЭМ высокого разрешения) и слабым использованием, вероятно, единственно доступного для

рассмотрения НСК интроскопического метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), а также со сложностью морфологии НСК на основе высокопористых матриц с широкими распределениями пор по размерам и формам.

В то же время ясно, что морфологические характеристики НСК, существенно влияющие на величину поверхности как сформированных в матрице наночастиц наполнителей, так и не занятых ими участков матрицы, а также на доступность для электролита тех и других, относятся вследствие этого к факторам, определяющим электроемкостные свойства нанокompозитов как в части формирования двойного электрического слоя (ДЭС), так и в части величины т. н. псевдоемкостной составляющей.

Эти задачи удобнее рассматривать, изучая НСК на основе многостенных углеродных нанотрубок

(МУНТ) с возможно более узким распределением по размерам, т. к. их моноформенность упрощает архитектуру пор (до преимущественной реализации шелевидных мезопор), а, как правило, больший, чем у одностенных нанотрубок, диаметр внутреннего канала делает его доступным для электролита.

В настоящей работе рассмотрены вызванные введением в МУНТ наночастиц  $Mn_xO_y$  (один из наиболее эффективных наполнителей для создания композитных электродов СК [7, 8, 12–15, 17 и др.]) изменения морфологии и текстуры углеродных нанотрубок, охарактеризованы НСК  $Mn_xO_y$ /МУНТ и рассмотрено влияние морфологически-текстурных параметров композитов и присутствия электрохимически активного в заданном потенциальном окне наполнителя на электроемкостные свойства композитных электродов в модельных ячейках СК.

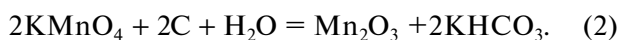
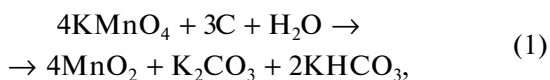
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродной матрицы для создания наноструктурированных композитов использовали полученные из пропан-бутановой смеси в присутствии катализаторов МУНТ [18]. Для удаления примесей катализатора МУНТ обрабатывали смесью азотной и соляной кислот. МУНТ были подвергнуты обработке озоном [15].

**Получение нанокompозитов.** Нанокompозиты получали восстановлением перманганата калия из водных растворов на поверхности как исходных (МУНТ), так и функционализированных озонированием (МУНТ-*f*) углеродных нанотрубок, без введения дополнительных восстановителей. При варьировании содержания оксидов марганца в композитах и температуры восстановления получены образцы НСК на основе МУНТ и МУНТ-*f*, наполненные оксидами марганца (содержание марганца в композитах 2, 5, 10 мас. %), при температурах процесса 25, 60, 80°C.

Для приготовления растворов реагентов при получении НСК использовали  $KMnO_4$  квалификации “ч. д. а.”.

Навеску матрицы помещали в стакан, добавляли водные растворы перманганата калия, выдерживали смесь в течение 1 ч при заданной температуре. Об окончании реакции судили по обесцвечиванию раствора перманганата калия. Получение оксидов марганца происходит по следующим окислительно-восстановительным реакциям [19–21]:



Известно [20], что на углеродной поверхности возможно разложение перманганата калия до ок-

сида марганца(VI) и кислорода по следующей реакции:



Кроме того, под действием  $KMnO_4$  может происходить формирование и окисление уже имеющихся на поверхности углеродного материала кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, альдегидных, лактонных, кислотных и др.), которое в нейтральной среде также сопровождается образованием оксидов марганца.

Полученный композит переносили на фильтр, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при стандартных условиях до постоянного веса.

**Методы исследования свойств МУНТ и НСК.** Исходные МУНТ и нанокompозиты на их основе были изучены комплексом взаимодополняющих физико-химических методов.

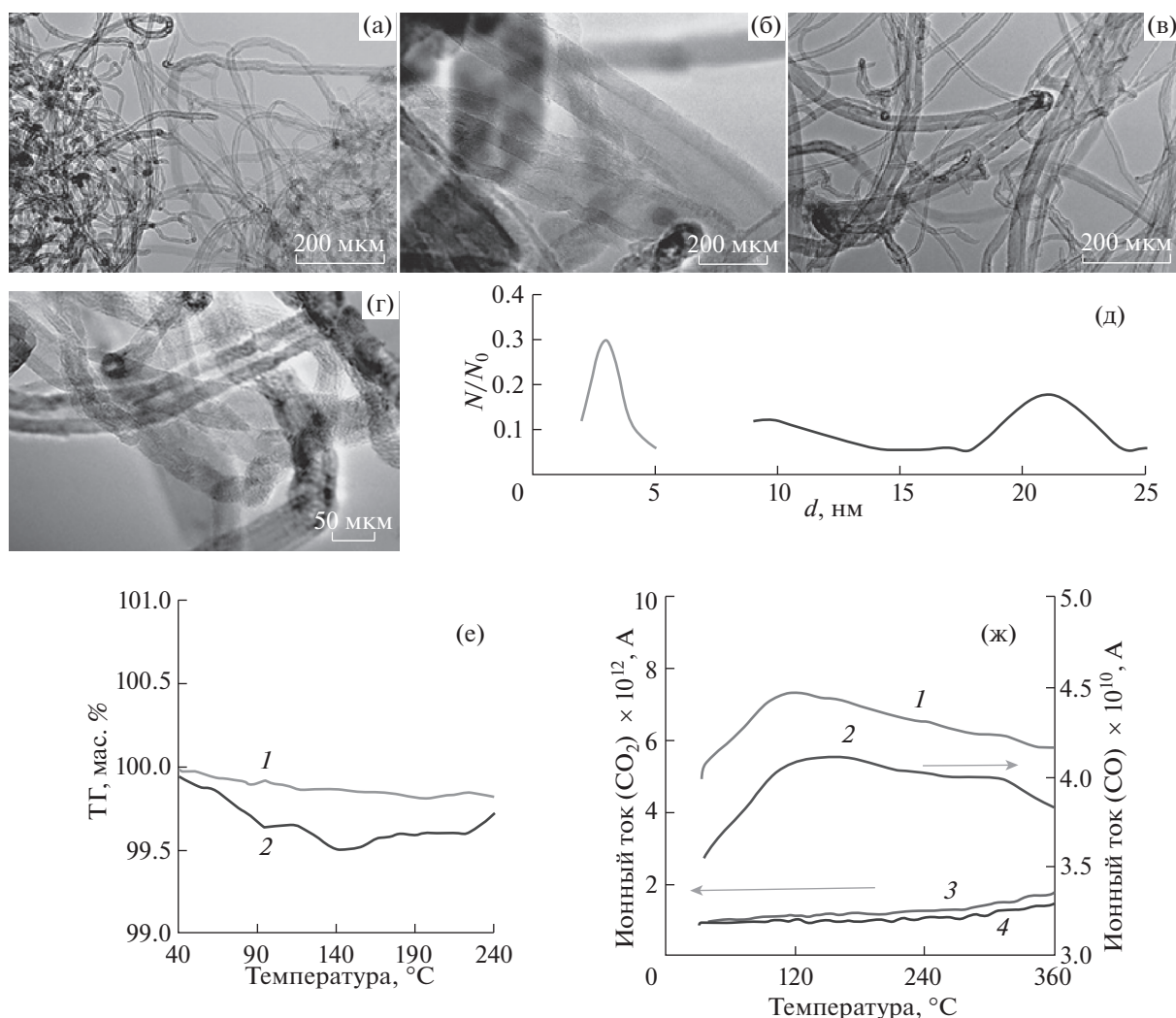
Фазовые составы и размеры кристаллитов оксидных фаз оценивали методом рентгенодифракционного анализа с использованием дифрактометра “Дифрей 401” (Россия) в железном ( $\lambda = 1.93728$  нм) и медном ( $\lambda = 1.54180$  нм) характеристических излучениях (для сравнения).

Элементный состав НСК анализировали методами рентгенфлуоресцентного анализа на приставке с энергодисперсионным детектором к дифрактометру “Дифрей 401” и оптической атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6500 DUO (Великобритания).

Дифференциальный термоанализ проводили на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром (ДМС-анализ), фиксируя одновременно изменения массы (ТГ), тепловые эффекты процессов, протекающие в системе (ДТА), и осуществляя масс-спектрометрический анализ (МСА) с определением состава выделяющихся газообразных продуктов. Измерения проводили в вакууме  $10^{-4}$  мбар при нагреве образцов (10–20 мг) со скоростью 10°C/мин.

МУРР фиксировали на дифрактометре КРМ-1 (Россия) “на просвет” в железном характеристическом излучении с подсчетом импульсов в точках в интервале углов  $0.05^\circ$ – $6^\circ$  по  $2\theta$  ( $0.002$ – $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ). Для измерения МУРР образцы приклеивали тонким слоем (~100 мкм) к окошку кюветы, которая вакуумировалась до  $10^{-4}$  мбар. Обработка полученных данных и построение кривых распределения неоднородностей по размерам проводились согласно [22].

Микроструктуру образцов изучали на электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в светлоскопическом режиме. Навески образцов (50–100 мкг) помещались на препаративной сетке



**Рис. 1.** Микрофотографии РЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г) неозонированных (а, б) и озонированных (в, г) МУНТ; распределения по размерам диаметров внутренних каналов и внешних диаметров МУНТ (д); данные ТГ (е): 1 – неозонированный, 2 – озонированный образец и масс-спектрометрии выделяющихся газообразных продуктов (з): 1 и 3 – озонированные, 2 и 4 – неозонированные образцы.

(TEM-grids) с нанесенным на их поверхность тонким слоем углерода и при получении изображений с высоким разрешением формировались с помощью иглы в поле оптического микроскопа в виде рассматриваемых “на просвет” слоев.

Параметры пористой структуры объектов исследовали на адсорбционном газовом анализаторе ASAP 2020 Micromeritics. Изотермы адсорбции–десорбции азота измеряли в области  $p/p_0 = 10^{-3} - 0.995$ ; удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) определяли по методу БЭТ, объемы микропор и мезопор – методами t-Plot и ВЖН [23]. Распределение объема пор по размерам рассчитывали в программе SAIEUS (демонстрационная версия) [24] по кривой адсорбции методом 2D-NLDFT в модели щелевидных пор и по кривой десорбции методом ВЖН. Ошибка измерений составляла 5–7%.

Электродные характеристики МУНТ и НСК определяли методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата Parstat 4000A (Princeton Applied Research, USA) в потенциальном окне от  $-1$  до  $+1$  В при скоростях развертки потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с. Методика расчета емкостных характеристик приведена в [7, 25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеризация МУНТ.** На электронных микрофотографиях МУНТ наблюдаются отдельные многостенные С-трубки и составленные из них сплетения (рис. 1).

Анализ 55 изображений высокого разрешения позволил построить распределения по размерам

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа МУНТ и НСК

Образец	МУНТ- <i>f</i>	Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /МУНТ 10%, 100°C*
Mn	–	11.7 ± 0.2%
Co	0.12 ± 0.1%	0.12 ± 0.01%
Fe	0.15 ± 0.1%	0.19 ± 0.01%
Mo	0.06 ± 0.01%	0.04 ± 0.01%

\* Указаны температура получения композита и содержание (здесь и далее по тексту) в НСК марганца в мас. % (ввиду переменного состава Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

внешнего диаметра и диаметра внутренних каналов МУНТ (рис. 1д) и показать, что они являются узкими в отличие от широкого разброса трубок по их длинам. Толщина стенок нанотрубок составляет от 3–4 до 10–11 нм; стенки составлены из различных на ПЭМ 5–12 графеноподобных слоев. Озонирование трубок не приводит к заметным изменениям их формо-размерных характеристик; для части МУНТ наблюдается лишь удаление торцевых пробок (эффект вскрытия трубок).

Наблюдаемый качественно, представляющий опасность для ПЭМ, частичный унос в колонне микроскопа наночастиц Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> с внешней поверхности МУНТ не позволил, к сожалению, получить устойчивые качественные электронные изображения НСК Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МУНТ, в отличие от реализованных для чистых МУНТ и НСК на основе МУНТ, наполненных наночастицами оксидов, гидроксидов кобальта, никеля и биметаллических структур [26, 27].

СННО-анализ показал наличие захваченного (сорбированного) кислорода в нефункционализированных МУНТ в количестве 0.74 ± 0.05 мас. % и возрастание его содержания в МУНТ после озонирования до 1 ± 0.03 мас. %.

В согласии с этими результатами ТГ-анализ показал, что уменьшение массы МУНТ-*f* при прогреве образца до 350°C превышает аналогичное для неозонированной матрицы на 0.25–0.35% (рис. 1е); при этом, согласно МСА, ТГ-эффект вызван термодесорбцией CO<sub>2</sub> и CO, что свидетельствует об образовании при озонировании на поверхности МУНТ дополнительного количества кислородсодержащих функциональных групп. Присутствие в С-матрице и в полученных на ее основе НСК примесей в незначительных количествах (табл. 1) – вероятно, результат неполного их удаления на стадии кислотной очистки; установленное анализом содержание марганца практически соответствует заложенному.

**Рентгенофазовый анализ.** На дифрактограммах НСК при содержании наполнителя более 2% фиксируется серия дифракционных максимумов

при 41.9°, в области 44°–53°, при ≈60°, 63° а также ряд максимумов в областях 66°–75° и 77°–82° по 2θ, слабовыраженных на фоне широких рефлексов матрицы (рис. 2а, Fe-излучение). Согласно базам PDF, в рассматриваемой области углов 2θ должны фиксироваться рефлексы основных фаз оксидов марганца (при их наличии): MnO (орторомбическая и кубическая сингонии), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (орторомбическая, гексагональная и кубическая кристаллические решетки), MnO<sub>2</sub> (гексагональная, кубическая, орторомбическая, тетрагональная кристаллические решетки) и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (кубическая, орторомбическая и тетрагональная кристаллические решетки).

Согласно же данным [8, 12], при восстановлении KMnO<sub>4</sub> углеродной матрицей образуются преимущественно MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом, ввиду обилия вероятных кристаллических структур оксидов марганца и их наноразмерности идентификация оксидов по рентгendifракционным данным затруднительна. Можно лишь отметить, что основная часть фиксируемых рефлексов присуща MnO<sub>2</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Судя по уширению рефлексов (например, рис. 2б), размеры оксидных частиц находятся в области единиц нм. Озонирование матриц, варьирование температуры получения НСК и количества наполнителя не оказывают существенного влияния на размеры кристаллитов и фазовый состав оксидов.

**Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.** Комплекс результатов по МУРР в НСК, содержащих оптимальные для электроемкостных свойств 5% наполнителя, представлен на рис. 3.

Видно, что профили кривых рассеяния, как и рассчитанных из них функций распределений неоднородностей по размерам (ФНР) в исходных матрицах и НСК в области размеров до 40 нм весьма близки, не зависят от функционализации матрицы и температуры получения НСК (20–80°C) рис. 3в, 3ж. Более существенно температура получения и обработка реакционной смеси ультразвуком влияют на ФНР в области больших размеров неоднородностей (рис. 3г, 3з): с увеличением температуры их размер возрастает; обработка ультразвуком приводит дополнительно к формированию крупных образований (200–300 нм).

Первый максимум на ФНР (рис. 3б, 3е) в матрицах (5 нм) соответствует среднему значению диаметра внутреннего канала С-трубок, определенному по результатам ПЭМ (рис. 1д), а второй – области значений диаметра трубок, что является основанием для их идентификации.

На разностных кривых всех образцов НСК наблюдается несколько максимумов в этой области размеров.

Можно предположить, что при автовосстановлении KMnO<sub>4</sub> из водного раствора на поверхно-

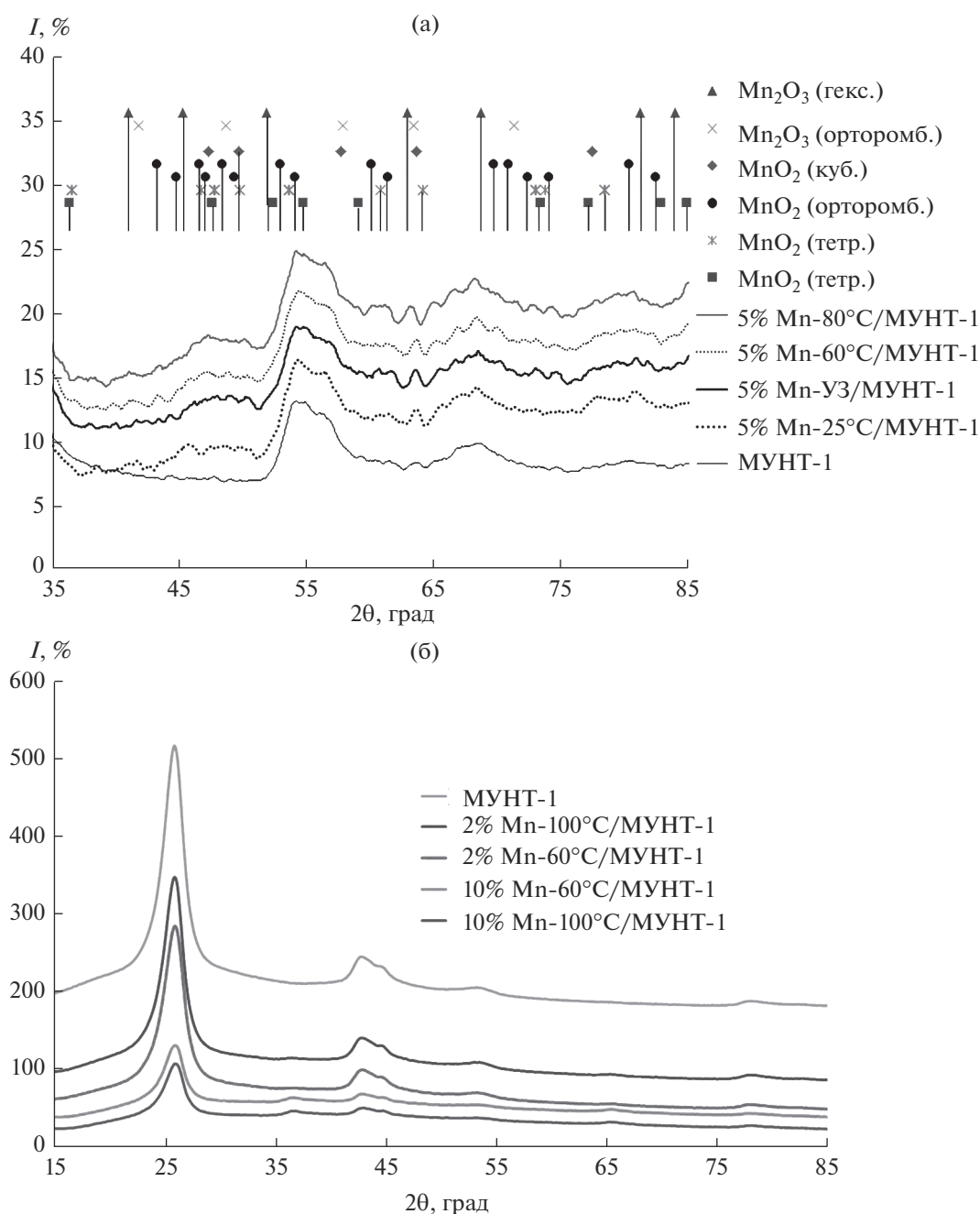


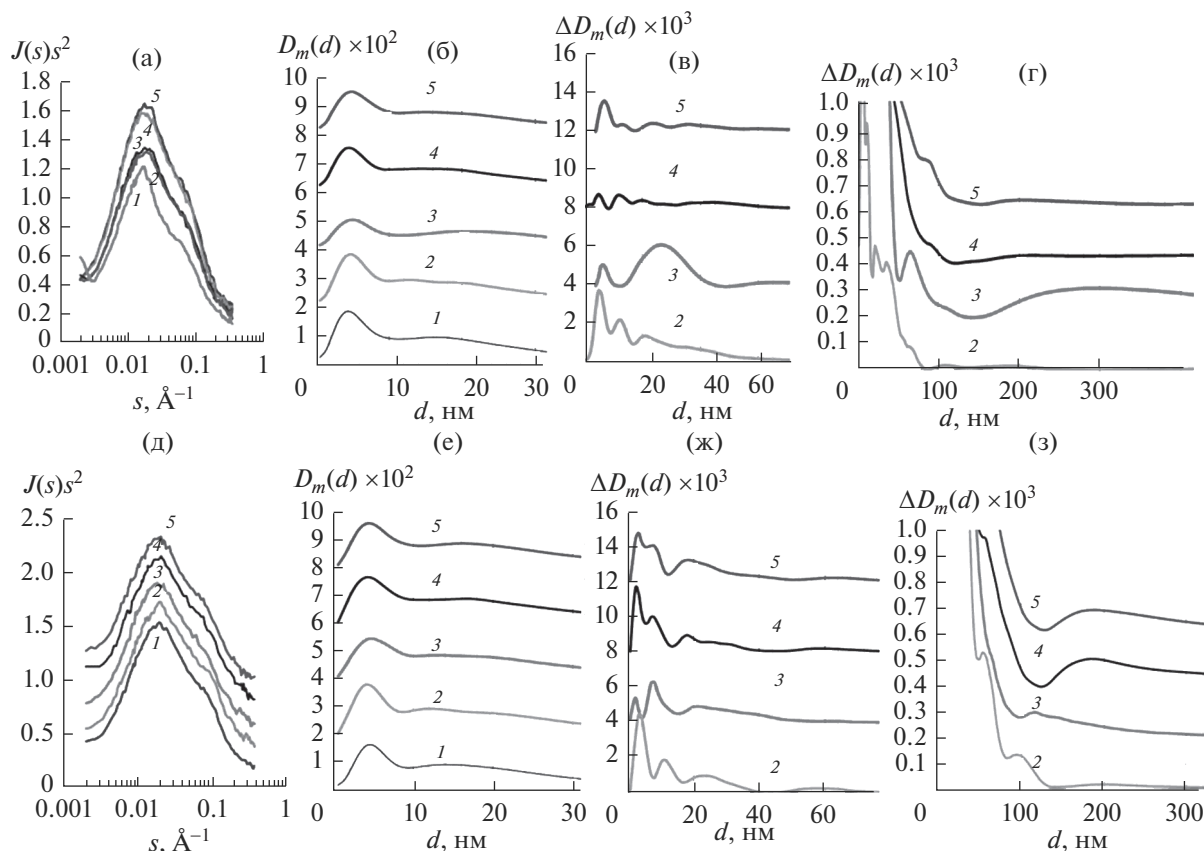
Рис. 2. Дифрактограммы на железном (а) и медном (б) характеристическом излучении МУНТ и НСК с  $Mn_xO_y$ .

сти каналов С-трубок  $Mn_xO_y$  формируется в виде декорирующих каналы нанотолщинных квази пленок с образованием двух областей с последовательностью границ раздела фаз с различными электронными плотностями (рассеивающими способностями): воздух/ $Mn_xO_y$ ,  $Mn_xO_y$ /углерод (стенка трубки) и углерод/воздух. Это должно приводить к образованию наблюдаемой тонкой структуры на ФРНР.

Характерные для НСК максимумы на разностных ФРНР в области 20 нм естественно связать с

формированием слоев  $Mn_xO_y$  при восстановлении  $KMnO_4$  на внешних стенках С-трубок, а эффекты на рис. 3г и 3з – с образованием крупных агрегатов наполнителя, размер которых возрастает с увеличением температуры синтеза НСК и в результате обработки реакционной среды ультразвуком.

**Текстуальные характеристики МУНТ и НСК.** Результаты сорбционной порометрии показывают (рис. 4, табл. 2), что использованные в качестве



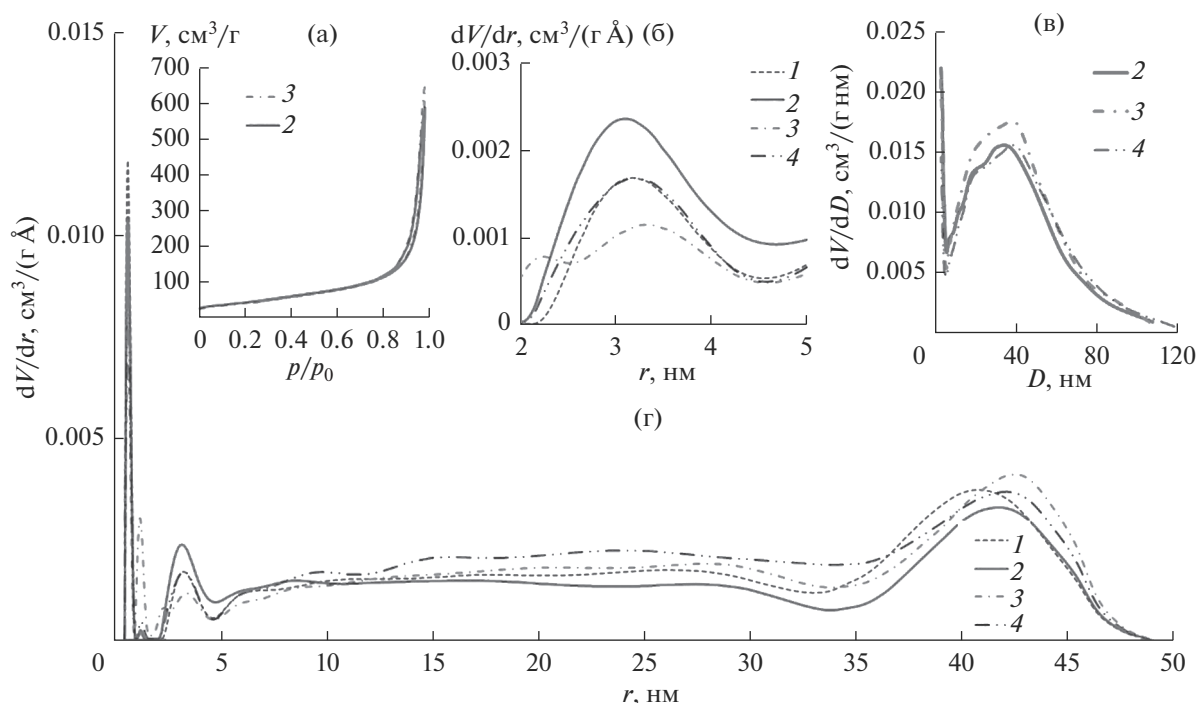
**Рис. 3.** Экспериментальные спектры МУРР (а, д), ФНРР (б, е), разностные ФНРР (в, г, ж, з) (получены вычитанием ФНРР в композитах и МУНТ) для НСК на основе МУНТ (а–г) и МУНТ-*f*(д–з); кривые 1 – МУНТ, 2 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 20°C, 3 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 20°C с ультразвуковой обработкой, 4 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 80°C, 5 –  $Mn_xO_y$ /МУНТ получен при 60°C.

матрицы МУНТ являются преимущественно мезопористым материалом (IV тип по классификации IUPAC) с распределением пор по размерам, показанным на рис. 4б–4г. Оцененные в рамках разных приближений величины  $S_{уд}$  и объемов пор близки, что говорит о корректности расчетов. Озонирование приводит к некоторому уменьшению объема микропор, вероятно, в связи с образованием поверхностных функциональных групп и в целом слабо влияет на мезопористость, вызывая некоторое увеличение объема мезопор размером около 4 нм. В этой области (2–5 нм) на кривых распределения пор по размерам имеется отчетливо выраженная мода. Хорошее соответствие ее положения установленным методами ПЭМ и МУРР значениям диаметра внутреннего канала С-трубок и отмеченный отклик на вскрытие МУНТ при озонировании позволяют с высокой достоверностью отнести ее именно к каналам. Поры с широким распределением по размерам в области 30–800 нм относятся, вероятно, к оксидным агрегатам на внешней поверхности трубок, фиксируемым методом МУРР. Для них характерен тип НЗ капиллярно-конденсированного ги-

стерезиса, указывающий на преобладание щелевидных мезопор. Формирование пор такого вида является наиболее вероятным для состоящих из протяженных нанотрубок волокон.

Введение  $Mn_xO_y$ -наполнителя приводит к блокировке микропор, пропорционально введенному количеству оксида уменьшению объема отвечающих внутренним каналам трубок мезопор ввиду отмеченного МУРР формирования в каналах оксидных квази пленок. Наблюдаются также уменьшение объема мезопор в области размеров 20–42 нм – вероятно, ввиду блокировки оксидными агрегатами (при их формировании на поверхности МУНТ) щелевидных пор в волокнах (сплетениях) МУНТ, а также незначительное возрастание объема более крупных пор в увеличившихся, согласно данным МУРР, агрегатах наполнителя. В итоге наблюдается увеличение общего объема мезопор и их среднего размера (рис. 4в, 4г, табл. 2).

**Электрохимические свойства МУНТ и НСК.** Форма циклических вольтамперных (ЦВА) кривых для симметричных ячеек с электродами из нефунк-



**Рис. 4.** Типичная изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для МУНТ и НСК (а); рассчитанные методом 2D-NLDFT в модели шелевидных пор распределения пор по размерам в матрицах МУНТ и НСК в диапазоне 2–5 нм, соответствующем диаметру каналов С-трубок (б), распределения пор по размерам, рассчитанные методом ВПН по кривой десорбции (в); распределения пор по размерам, рассчитанные методом 2D-NLDFT в области микро- и мезопор (г): 1 – МУНТ, 2 – МУНТ-*f*, 3 –  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$  (2%), 4 –  $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$  (10%).

функционализированных МУНТ (рис. 5а) близка к прямоугольной со слабо выраженными максимумами в областях  $\approx \pm 0.9$  В, которые более заметны на кривых ЦВА с электродами из МУНТ-*f* (рис. 5б). Это говорит о накоплении электрического заряда преимущественно в ДЭС на границе раздела электрод/электролит с незначительными, возрастающими при функционализации МУНТ вкладами псевдоемкостной составляющей, связанной с протеканием redox-электродных процессов с участием электрохимически активных в выбранном потенциальном окне кислородсодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ. Их наличие и возрастание количества при озонировании показано методами ТГ и ДМС, а также СНО-анализом.

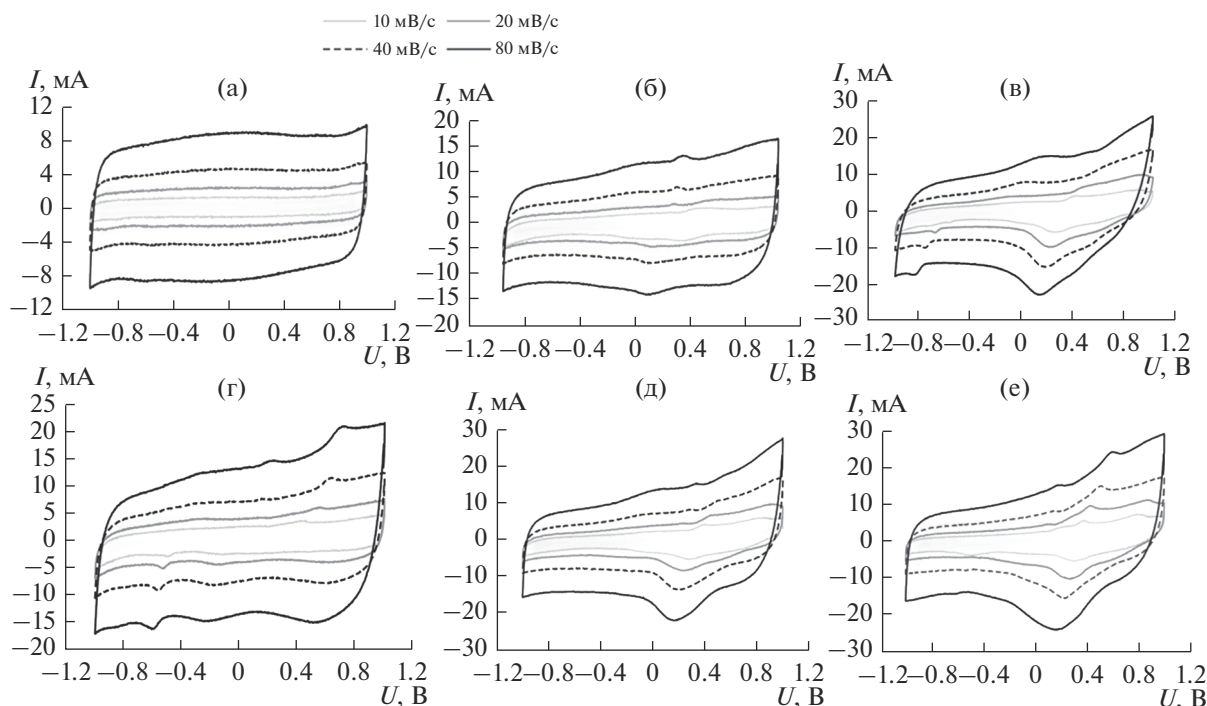
На зависимости найденных из кривых ЦВА значений емкости от скорости сканирования потенциала отчетливо выделяются два участка (рис. 6). При скорости сканирования более  $\approx 20$  мВ/с электрическая емкость электродов из МУНТ, МУНТ-*f* практически не зависит от скорости сканирования, при меньших скоростях отчетливо наблюдается возрастание емкости при уменьшении скорости. Первую область естественно связать с безинерционным накоплением электрического заряда в ДЭС, вторую – с реализуемым вкладом относительно медленных redox-реакций на электродах с участием поверхностных групп. Этому соответствуют результаты СНО-анализа и данные ТГ- и масс-спектрометрии чистых и функционализированных матриц, показавшие наличие захвачен-

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики МУНТ и НСК

Образец	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ **, см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ **, см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , Å
МУНТ	169	0.030	0.763	190
МУНТ- <i>f</i>	165	0.020	0.816	192
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$ , 2%, 60°C*	169	0.002	1.013	233
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{МУНТ-}f$ , 10%, 60°C*	166	0.005	0.940	223

\* Указаны содержание Mn в НСК и его температура получения.

\*\* При  $p/p_0 = 0.9777$ .

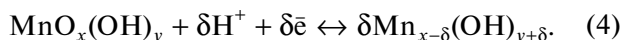


**Рис. 5.** Кривые ЦВА симметричных ячеек с электродами из МУНТ (а), МУНТ-*f* (б); асимметричных ячеек с рабочими электродами  $Mn_xO_y/MUNТ$  (в, г),  $Mn_xO_y/MUNТ-f$  (д, е), полученными при 60 (в, д), 80°С (г, е).

ного (хемисорбированного) матрицей кислорода и увеличение его содержания в функционализированной матрице, симбатное с возрастанием в ней эффекта увеличения емкости с уменьшением скорости сканирования в области <math>20-22\text{ мВ/с}</math>.

Кривые ЦВА асимметричных ячеек с рабочими электродами из НСК заметно отличаются от фиксируемых для МУНТ и зависят от состава композита (количества наполнителя), температуры получения НСК и, в меньшей мере, от функционализации матрицы. На рис. 6 приведены типичные кривые, полученные при комбинациях этих условий, обеспечивающих максимальные значения емкости.

Общим является наличие на кривых ЦВА по меньшей мере двух псевдоемкостных участков в областях потенциалов  $\approx \pm 0.2$  и  $\pm 0.6-0.8\text{ В}$ , обусловленных протеканием электродных реакций [13]:

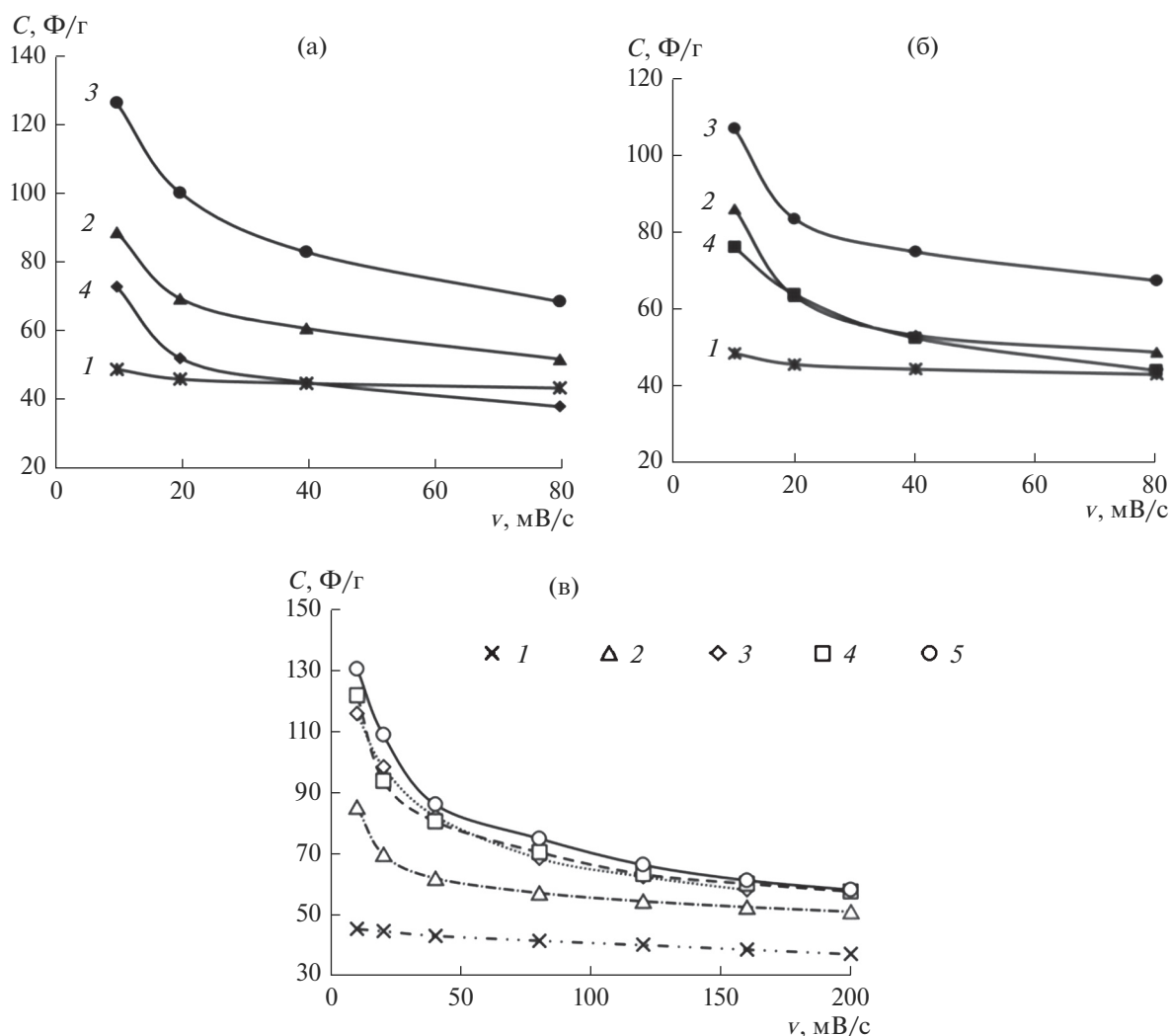


На зависимостях  $C-v$  (рис. 6) отчетливо наблюдается возрастание электрической емкости НСК относительно МУНТ с увеличением эффекта при уменьшении скорости сканирования потенциала и зависимость емкости от скорости сканирования. Возрастание емкости – итог реализации псевдоемкостной составляющей; характер зависимости  $C-v$  может быть результатом либо изменения вклада электродных реакций (4)

при варьировании скорости развертки (при протекании их с разными скоростями), либо наличия в НСК участков поверхности с различной доступностью для электролита (при протекании электродных реакций в режиме лимитирования диффузией ОН-групп в электролите).

Наблюдение на кривых ЦВА характерных (одинаковых по своей природе) “псевдоемкостных” пиков при всех рассмотренных скоростях сканирования потенциала и изложенные ранее результаты, свидетельствующие о непростой морфологии НСК, позволяют считать более вероятной “морфологическую” природу этого эффекта. Полученные данные о морфологии и топологии НСК позволяют в первом приближении выделить по степени доступности электролита к поверхности слагающих композиты частиц четыре вида поверхности: поверхность МУНТ (каналы, внешние стенки трубок), накопление заряда на которой происходит по механизму формирования ДЭС; поверхность наночастиц наполнителя, расположенных в каналах трубок; внешнюю поверхность гидроксидных агрегатов, сформированных на МУНТ; и поверхность пор в  $Mn_xO_y$ -агрегатах; в последних трех случаях электрический заряд при поляризации накапливается вследствие протекания электродных реакций типа (4). Очевидно, что доступность электролита ниже для второго и четвертого видов поверхности. При сравнительно высоких скоростях сканирования потенциала емкость НСК





**Рис. 6.** Зависимости от скорости сканирования потенциала удельной электрической емкости НСК-электродов на основе МУНТ (а), МУНТ-*f* (б, в), полученных при  $60^\circ\text{C}$  (а) и  $80^\circ\text{C}$  (б), с содержанием Mn 2 (2), 5 (3), 10% (4); содержащих 5% Mn, полученных при температурах  $25^\circ\text{C}$  (2),  $60^\circ\text{C}$  (4),  $80^\circ\text{C}$  (5) и при воздействии УЗ (3) (в); кривые 1 – емкости симметричных ячеек с электродами из С-матрицы.

включает в основном емкость ДЭС на непокрытых  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  участках поверхности МУНТ и электрохимическую составляющую, обусловленную протеканием реакций (4) на легкодоступной внешней поверхности оксидных агрегатов. С уменьшением скорости развертки все более заметным становится вклад составляющих, связанных с реализацией диффузионно-контролируемых реакций (4) на относительно труднодоступных поверхностях пор в  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ -агрегатах и оксидных наночастиц, расположенных внутри каналов МУНТ.

Реальность вклада последних основана на анализе результатов ПЭМ, показавших вскрытие при функционализации МУНТ внутренних каналов трубок, и симбатном с этим возрастанием емкости МУНТ в области малых скоростей скани-

рования потенциала. Эти данные и сам факт формирования нанотолстых оксидных слоев в канале говорят о доступности для электролита внутренних каналов МУНТ, а следовательно, об ожидаемом влиянии на емкость модифицирования поверхности каналов путем формирования на ней нанотолстых квази пленок  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ . Данные порометрии показывают естественное при декорировании внутренних каналов уменьшение их объема (рис. 4), но без блокировки пор.

Наблюдаемое при возрастании температуры получения НСК от  $25$  до  $80^\circ\text{C}$  увеличение емкости (рис. 6) можно связать в области высоких скоростей сканирования потенциала с ростом объема и размеров мезопор (рис. 3в, 3г, 3ж, 3з) и увеличением ввиду этого доступности для электролита по-

верхности внешних нанослоев оксидных агрегатов, а в области низких скоростей сканирования, где возрастает роль диффузионно-контролируемых редок-реакций на относительно слабодоступных участках поверхности НСК (расположенные в глубине  $Mn_xO_y$ -агрегатов мезопоры, декорирующие каналы трубок оксидные квазиленки), — со значительными, как правило, величинами энергии активации диффузионных процессов.

Рассмотрение влияния содержания  $Mn_xO_y$ -наполнителя позволило установить в качестве оптимальной для достижения высоких значений емкости область около 5% (рис. 6). Уменьшение емкости НСК при больших содержаниях наполнителя в области относительно высоких скоростей сканирования потенциала (малоинерционное накопление заряда, в основном в ДЭС) вызвано, вероятно, возрастанием отмеченного ранее эффекта блокировки мезопор в волокнах МУНТ агрегатами наполнителя, а в области малых скоростей — отмеченным сорбиметрией (табл. 2) уменьшением объема пор в агрегатах наполнителя.

Нетривиальным фактором является близость влияния содержания оксида во всем рассмотренном диапазоне скоростей сканирования потенциала, т.е. в областях доминирования в накоплении заряда процессов как диффузионно-, так и кинетически-контролируемых. Вероятно, это является итогом изменения вкладов ряда факторов: общей мезопористости (симбатные зависимости емкости НСК и объема мезопор от содержания наполнителя), среднего размера пор (зависимости качественно подобные), размера  $Mn_xO_y$ -агрегатов, степени доступности для электролита оксидных квазиленок в каналах трубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология и топологические характеристики НСК  $Mn_xO_y$ /МУНТ оказывают существенное влияние на накопление электрического заряда при поляризации композитов. Их варьирование позволяет увеличить емкость композитного материала до  $\approx 1.5$  и  $2.5$  раз при скоростях сканирования потенциала 80 и 10 мВ/с соответственно.

Представленные результаты показывают возможности (пределы) изменений электрической емкости НСК на основе МУНТ при варьировании морфологии композитов, а также основные причины эффектов. Вместе с тем многостепенность С-трубок, определяющая невысокие значения удельной поверхности, пористости и электрической проводимости НСК, является основной причиной их невысоких емкостных характеристик.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проектов Минобрнауки 46.3.5 и РФФИ (20-43-420017/20), с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы благодарят А.С. Чичкань (ИК СО РАН, г. Новосибирск), Е.С. Михайлову за предоставленные образцы МУНТ, Р.П. Колмыкова за проведение элементного анализа, А.Н. Попову за проведение рентгенофазового анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернявина В.В., Бережная А.Г., Тененика О.О. Электрохимические свойства угольных электродов, модифицированных наночастицами  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $K_2Co[Fe(CN)_6]$ , и их аналогов, содержащих в структуре натрий // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 475–482.
2. Кремлев К.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Лопатина Т.И., Гусев С.А., Татарский Д.А., Юнин П.А. Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами железа // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 244–248.
3. Захаров Ю.А., Исмагилов З.Р., Пугачев В.М., Воронин А.Н., Колмыков Р.П., Додонов В.Г., Манина Т.С., Барнаков Ч.Н., Самаров А.В. Наноструктурированные композиты на основе пористых углеродных матриц, наполненных кристаллитами гидроксида никеля // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 458–464.
4. Ляпунова Е.А., Наймарк О.Б., Кульков С.Н., Дедова Е.С., Соболев И.А. Структурные особенности композита диоксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки, полученного электрофорезом // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 1. С. 23–28.
5. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю. Морфология и состав поверхности композиционного материала:  $Mo_2C$  в углеродной матрице // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 471–478.
6. Стенина И.А., Соболев А.Н., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Влияние источника углерода на электрохимические свойства композитов  $Li_4Ti_5O_{12}/C$ , полученных твердофазным методом // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 851–858.
7. 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. Highly Porous Carbon Materials Filled with Gold and Manganese Oxide Nanoparticles for Electrochemical Use // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.014>
8. Wang K.-W., Shen W.-J. A Facile Two-Step Method for the Fabrication of Carbon Coated Manganese Oxide Nanostructure as a Binder-Free Supercapacitor Electrode // Mater. Lett. 2019. V. 247. P. 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.128>
9. Ларичев Т.А., Федорова Н.М., Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Качина Е.В.,

- Михайлова Е.С.* Синтез электродного материала для суперконденсатора состава углерод/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  методом терморазложения смешанных гидроксидов кобальта и никеля // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 6. С. 619–624.
10. *Muhulet A., Miculescu F., Voicu S.I., Schütt F., Thakur V.K., Mishra Y.K.* Fundamentals and Scopes of Doped Carbon Nanotubes towards Energy and Biosensing Applications // *Mater. Today Energy*. 2018. V. 9. 154–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.002>
  11. *Liu Y., Jiang S.P., Shao Z.* Intercalation Pseudocapacitance in Electrochemical Energy Storage: Recent Advances in Fundamental Understanding and Materials Development // *Mater. Today Adv.* 2020. V. 7. P. 100072.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>
  12. *Wang J.-G., Kang F., Wei B.* Engineering of  $\text{MnO}_2$ -Based Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 74. P. 51–124.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.003>
  13. *Guo W., Yu C., Li S., Wang Z., Yu J., Huang H., Qiu J.* Strategies and Insights towards the Intrinsic Capacitive Properties of  $\text{MnO}_2$  for Supercapacitors: Challenges and Perspectives // *Nano Energy*. 2019. V. 57. P. 459–472.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.015>
  14. *Ajif A., Rahman S.M.H., Azad A.T., Zaini J., Islan Md A., Azad A.K.* Advanced Materials and Technologies for Hybrid Supercapacitors for Energy Storage – a Review // *J. Energy. Storage*. 2019. V. 25. P. 100852.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
  15. *Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Качина Е.В., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Гайнутдинов А.Р., Помесчаная Е.С.* Влияние условий получения нанокompозитных электродных материалов  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ /МУНТ на их электроемкостные характеристики // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 633–642.
  16. *Rajkumar M., Hsu C.-T., Wu T.-H., Chen M.-G., Hun C.-C.* Advanced Materials for Aqueous Supercapacitors in the Asymmetric Design // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2015. V. 25. № 6. P. 527–544.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.11.012>
  17. *Muzaffar A., Ahamed M.B., Deshmukh K., Thirumalai J.* A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications // *Renewable. Sustainable Energy. Rev.* 2019. V. 101. P. 123–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>
  18. *Михайлова Е.С., Хайрулин С.Р., Сальников А.В., Кузнецов В.В., Чичкань А.С., Чесноков В.В., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р.* Разработка и создание установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов // *Вестн. КузГТУ*. 2017. № 4(122). С. 135–147.
  19. *Xiong G., Hembram K.P.S.S., Reifengerger R.G., Fisher T.S.*  $\text{MnO}_2$ -Coated Graphitic Petals for Supercapacitor Electrodes // *J. Power Sources*. 2013. V. 227. P. 254–259.
  20. *Liu Y., Yan D., Zhuo R., Li Sh., Wu Zh., Wang J., Ren P., Yan P., Geng Zh.* Design, Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Porous Birnessite-Type Manganese Dioxide Nanosheets on Grapheme as a Hybrid Material for Supercapacitors // *J. Power Sources*. 2013. V. 242. P. 78–85.
  21. *Zhang L.L., Wei T., Wang W., Zhao X.S.* Manganese Oxide-Carbon Composite as Supercapacitor Electrode Materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 123. P. 260–267.
  22. *Додонов В.Г., Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Васильева О.В.* Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния // *Перспективные материалы*. 2016. № 6. С. 68–82.
  23. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of Gases with Special Reference to the Evolution of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
  24. NLDFT Analysis by SAIEUS program. Reference: <http://www.nldft.com/>.
  25. *Raza W., Ali F., Raza N., Luo Y., Kim K.-H., Yang J., Kumar S., Mehmood A., Kwon E.E.* Recent Advancements in Supercapacitor Technology // *Nano Energy*. 2018. V. 52. P. 441–473.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>
  26. *Захаров Ю.А., Качина Е.В., Федорова Н.М., Ларичев Т.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Зайцева Е.Ю., Якубик Д.Г., Михайлова Е.С.* Морфология и электрохимические свойства наноструктурированного композита  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ /МУНТ на основе углеродных нанотрубок // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 590–597.
  27. *Ларичев Т.А., Федорова Н.М., Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Якубик Д.Г.* Электродный материал суперконденсаторов на основе нанокompозита углерод/кобальтат никеля, полученный методом терморазложения азидов кобальта и никеля // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 6. С. 610–617.