

МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $MnO_x@CNTs$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ SEM, EDX, XPS И CVA

В данной работе проведено комплексное исследование морфологии, химического состава, электронной структуры и электрохимических характеристик нанокompозита на основе углеродных нанотрубок (CNTs) и частиц оксида марганца. Исследование электронной структуры нанокompозита, выполненное методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (XPS), показало, что марганец находится в двух химически не эквивалентных состояниях в MnO_{2-x} и в $KMnO_4$. Установлено, что оксид марганца имеет дефицит по кислороду. В ходе проведенных электрохимических испытаний методом циклической вольтамперометрии (CVA) показано, что электрод на основе нанокompозита показал высокие значения поверхностной емкости 320 мФ/см^2 при скорости развертки потенциала 5 мВ/с и низкую гравиметрическую емкость 14 Ф/г . При увеличении скорости развертки потенциала значение удельной емкости нанокompозита существенно снижалось относительно CNTs, что связано с рядом причин: (i) недостаточной пористостью поверхности электрода; (ii) снижением количества наночастиц MnO_x в электроде и их растворением в электролите в процессах заряда-разряда.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки (CNTs), нанокompозит, оксид марганца ($MnO_x@CNTs$), морфология и электронная структура, электрохимические свойства, суперконденсатор.

Введение. В настоящее время электрохимические устройства, такие как суперконденсаторы, все чаще применяются в различных областях, где требуется высокая импульсная мощность в течение достаточно коротких интервалов времени и высокая циклическая стабильность [1]. Примером их применения служат гибридные электромобили, ветроэнергетические конструкции или источники бесперебойного питания (ИБП). В соответствии с механизмом накопления заряда суперконденсаторы обычно подразделяются на электрохимические двухслойные конденсаторы (Electric Double Layer Capacitor — EDLC) и псевдоконденсаторы [2]. Накопление и преобразование энергии в EDLC осуществляются за счет разделения статического заряда в слое Гельмгольца. В качестве основы при производстве электродов данного вида суперконденсаторов используются различные углеродные материалы (активированный уголь, технический углерод, графен и др), обеспечивающие высокую скорость процесса зарядки и разрядки, а также достаточную циклическую стабильность [3–5]. В то же время их

удельная емкость и плотность энергии ($<10 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$) являются невысокими [6]. Другой разновидностью суперконденсаторов являются псевдоконденсаторы. Удельная емкость и плотность энергии ($20 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и выше) псевдоконденсаторов по сравнению с EDLC может быть значительно улучшена благодаря обратимым окислительно-восстановительным реакциям на поверхности или в объемной фазе электродного материала [7]. Оксиды переходных металлов [8] обычно используются в качестве электродных материалов для псевдоконденсаторов. Среди оксидов переходных металлов весьма перспективным вариантом является MnO_2 , который обладает высокой теоретической удельной емкостью $\sim 1370 \text{ Ф/г}$ и низкой стоимостью производства [9]. Однако данный материал имеет существенные недостатки при его использовании в качестве электродов суперконденсаторов, а именно характеризуется низкой проводимостью, плохой константой диффузии ионов и структурной стабильностью [10]. Поэтому используют разные подходы для улучшения стабильности электродов, содержащих переходные

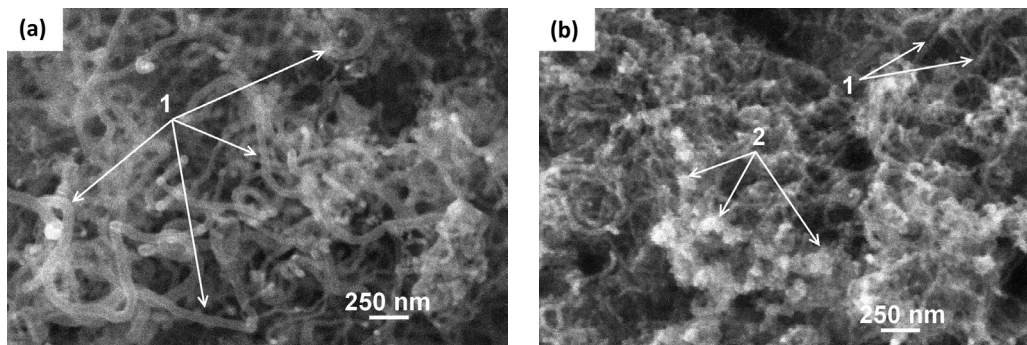


Рис. 1. SEM изображения поверхности CNTs (a) и нанокompозита $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$ (b): 1 — индивидуальные CNTs; 2 — кристаллиты MnO_x на поверхности CNTs

металлы и, в частности, MnO_2 . Один из таких подходов заключается в нанесении наночастиц MnO_2 на углеродную матрицу, обладающую, с одной стороны, высокой проводимостью, с другой — высокой удельной площадью поверхности и гибкостью. В связи с этим в качестве основы электродов псевдоконденсаторов целесообразно использовать композитные наноматериалы на основе перспективных углеродных материалов (углеродных нанотрубок или графена) и диоксида марганца (MnO_2), демонстрирующие свои уникальные характеристики при накоплении и преобразовании энергии.

Основная цель данной работы заключается в получении и характеристике морфологии, электронной структуры и электрохимических свойств нанокompозитного материала на основе углеродных нанотрубок (Carbon Nanotubes — CNTs) и наночастиц оксида марганца, нанесенных из раствора перманганата калия.

Материалы и методы. В работе были использованы коммерческие CNTs марки «Таунит» [11]. Очистка CNTs от частиц катализатора проводилась путем выдержки в 15% HCl с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой в сушильном шкафу до полного высыхания. Для получения нанокompозита $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$ углеродные нанотрубки выдерживались в 0,2 М водном растворе перманганата калия (KMnO_4) при нормальных условиях в течение 18 минут с последующей многократной промывкой в дистиллированной воде. Затем проводилась сушка образцов на воздухе при температуре 70 °C в течение 12 часов с использованием лабораторной нагревательной плитки.

Электроды для проведения электрохимических измерений приготавливались из суспензии, приготовленной на основе смеси из порошков активного материала (CNTs или нанокompозита) (90 % масс.) и поливинилденфторида (PVDF) в качестве связующего (10 % масс.) с последующим добавлением органического растворителя (NMP). Полученная суспензия тщательно перемешивалась в течение нескольких минут в керамической посуде, а затем наносилась тонким слоем на стеклянную подложку и раскатывалась до формирования плотной плёнки, легко отделяющейся от поверхности. После этого полученный образец подвергался сушке с использованием нагревательной плитки на воздухе при температуре 70–90 °C в течение 24 часов для удаления остатков NMP. Затем образец отделялся от стеклянной подложки и разрезался на электроды прямоугольной формы.

Проведение электрохимических испытаний было выполнено с использованием потенциостата-

гальваностата Elins P40-X в трехэлектродной ячейке, содержащей рабочий и платиновый электроды, а также хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором KCl. В качестве электролита был выбран 1М водный раствор H_2SO_4 , потенциальное окно для которого составляло 1 В. Электрохимические измерения проводились методом циклической вольтамперометрии (Cyclic Voltammetry — CVA) при комнатной температуре в диапазоне напряжений от 0 до 1000 мВ при скоростях развертки потенциала 5, 10, 20, 40, 80, 100 и 120 мВ/с.

Для исследования морфологии и химического состава образцов были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy — SEM) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (Energy Dispersive X-ray analysis — EDX), реализованные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН). Перед проведением измерений порошок из CNTs или нанокompозита наносился на поверхность монокристаллического кремния с естественным оксидом с использованием спрей-метода. При проведении SEM исследований энергия первичного электронного пучка составляла 20 кэВ.

Изучение химического состава и электронной структуры в тонком поверхностном слое (до 5 нм) образцов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy — XPS) на лабораторном спектрометре ESCALab 250 Xi в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Для уменьшения вероятности зарядки в процессе измерений образцов использовалась ионно-электронная система компенсации заряда. Фотоэлектронные (ФЭ) спектры возбуждались монохроматизированным излучением AlK_α ($h\nu = 1487$ эВ). При регистрации спектров основных Mn 2p, O 1s, C 1s уровней энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ, обзорных спектров — 100 эВ.

Результаты. На рис. 1 приведены SEM изображения CNTs и нанокompозита $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$. Анализ рис. 1a показал, что образец CNTs состоит из спутанных нанотрубок со средним внешним диаметром в диапазоне 25–60 нм. В случае нанокompозита (рис. 1b) отчетливо видно, что поверхность отдельных CNTs покрыта металлоксидными частицами MnO_x со средним размером ~30–100 нм. Однако наночастицы MnO_x распределены неравномерно по поверхности CNTs. Вероятно, это связано с низким значением поверхностной энергии вслед-

Химический анализ CNTs и нанокompозита $MnO_x@CNTs$ методом EDX

| Номер точки | Концентрация, ат.% | | | | |
|---------------------------|--------------------|-------|-------|------|------|
| | [C] | [O] | [Si] | [K] | [Mn] |
| CNTs | | | | | |
| Точка 1 | 92,53 | 0,95 | 6,52 | – | – |
| Точка 2 | 93,46 | 0,78 | 5,76 | – | – |
| Точка 3 | 92,89 | 0,54 | 6,57 | – | – |
| Среднее | 92,96 | 0,75 | 6,28 | – | – |
| нанокompозит $MnO_x@CNTs$ | | | | | |
| Точка 1 | 30,47 | 36,99 | 27,67 | 0,47 | 4,40 |
| Точка 2 | 30,90 | 36,68 | 27,35 | 0,52 | 4,55 |
| Точка 3 | 31,47 | 36,46 | 27,34 | 0,45 | 4,28 |
| Среднее | 30,95 | 36,71 | 27,45 | 0,48 | 4,41 |

ствие наличия незначительного количества структурных дефектов и функциональных групп, что приводит к закреплению MnO_x только на дефектных участках поверхности углеродных нанотрубок. При этом крупные наночастицы (с размерами около 80–100 нм) могут быть образованы путем коалесценции более мелких частиц с формированием более стабильных структур (рис. 1b). Данные EDX анализа, полученные в нескольких областях на поверхности образцов показали, что в случае CNTs присутствуют только элементы [C], [O] и [Si] (табл. 1). Это указывает на отсутствие посторонних примесей в составе CNTs после проведения процедуры очистки. Наличие в спектрах EDX кремния (спектры не приведены) связано с высокой информационной глубиной данного метода, в особенности для пористых материалов (до нескольких единиц мкм). На фоне высокой концентрации кремния (6,28 ат.%), содержащего на поверхности естественный окисел SiO_2 , можно предположить, что большая часть кислорода связана с кремнием. Таким образом, можно заключить, что CNTs содержат низкое количество кислорода. EDX анализ нанокompозита (табл. 1) показал, что в образце присутствуют следующие элементы: [C], [O], [Si], [K], [Mn]. Можно отметить, что концентрация углерода в данном образце в 3 раза меньше, чем в CNTs, а концентрация кислорода в несколько десятков раз выше. Это объясняется рядом причин: (i) высоким значением сигнала от кремния в спектрах EDX; (ii) присутствием дополнительных элементов ([K], [Mn]), влияющих на общую концентрацию элементов в образце. Наличие калия может указывать на присутствие в образце остатков $KMnO_4$. Следовательно, часть кислорода и марганца может быть связана с калием. Учитывая вышесказанное, реальная концентрация кислорода в составе наночастиц оксида марганца в композите $MnO_x@CNTs$ будет существенно меньше указанной в табл. 1, т. к. кислород входит (i) в состав поверхностных слоев кремниевой подложки, (ii) оксида марганца и, вероятно, (iii) $KMnO_4$.

SEM изображения морфологии электродов на основе CNTs и $MnO_x@CNTs$ приведены на рис. 2. Видно, что электрод на основе CNTs обладает высокой пористостью с размером пор от 50 нм до нескольких микрон, которая необходима для проникновения электролита в объем материала и получения высоких значений удельной емкости. В то же время пористость электрода на основе нанокompозита значительно уступает электроду на основе CNTs: наблюдается объединение большого количества индивидуальных нанотрубок друг с другом практически по всей площади их контакта. На основе анализа SEM изображения данного образца установлено, что размер пор составляет от 35 нм до нескольких микрон. Таким образом, можно предположить, что в случае электрода на основе CNTs в процессе заряда-разряда будет работать как поверхность, так и объем за счет высокой пористости данного материала. В случае электрода на основе $MnO_x@CNTs$ в циклах заряда-разряда будет работать преимущественно поверхностный слой образца.

Результаты химического анализа, выполненные методом XPS, обобщены в табл. 2. Данный метод анализа является поверхностно-чувствительным и позволяет анализировать тонкие (до 5 нм) слои материала. Из данных табл. 2 видно, что на поверхности CNTs содержится ~ 3,6 ат.% кислорода, а остальная часть приходится на углерод (~94,6 ат.%). Несоответствие значений концентрации кислорода, зафиксированных методом XPS и EDX, связано с различной глубиной анализа данными методами. Посторонних примесей в CNTs, так же как и при анализе методом EDX, не обнаружено. В случае нанокompозита помимо углерода и кислорода присутствуют калий и марганец. Наличие калия согласуется с предположением, сделанным на основе результатов EDX, о присутствии остатков $KMnO_4$ в составе нанокompозита. Теперь сделаем оценку количества кислорода, входящего в состав наночастиц MnO_x . Для этого в общей концентрации

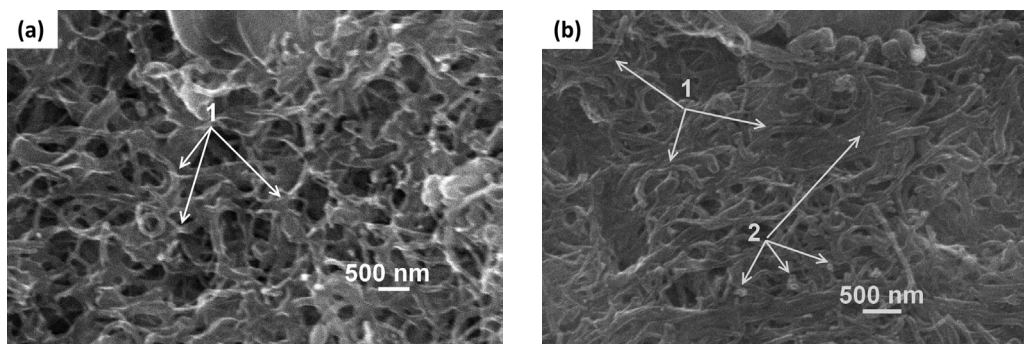


Рис. 2. SEM изображения поверхности электродов на основе CNTs (a) и нанокompозита $MnO_x@CNTs$ (b): 1 — индивидуальные CNTs; 2 — нанокристаллиты MnO_x на поверхности CNTs

Таблица 2

Химический анализ CNTs и нанокompозита $MnO_x@CNTs$ методом XPS

| Образец | Концентрация, ат. % | | | |
|---------------------------|---------------------|-------|------|------|
| | [C] | [O] | [K] | [Mn] |
| CNTs | 96,37 | 3,63 | — | - |
| Нанокompозит $MnO_x@CNTs$ | 67,50 | 24,23 | 1,50 | 6,77 |

кислорода нанокompозита ($O_{comp} = 24,23$ ат.%) необходимо учесть долю кислорода (i) в составе функциональных групп на поверхности CNTs ($O_{CNTs} = 3,63$ ат.%) и (ii) в составе $KMnO_4$ ($O_{KMnO_4} = 12$ ат.%), т.е. $O_{MnOx} = O_{comp} - O_{CNTs} - O_{KMnO_4} = 8,60$ ат.%. Теперь, в соответствии со значением концентрации калия (1,50 ат.%), учтем концентрацию марганца в составе соединения $KMnO_4$ (Mn_{KMnO_4}) от общей концентрации марганца в нанокompозите (Mn_{comp}) для определения количества марганца в связи с кислородом (Mn_{MnOx}). Получается, что концентрация Mn, участвующего в Mn-O связях, составляет $Mn_{MnOx} = Mn_{comp} - Mn_{KMnO_4} = 6,77 - 1,50 = 5,27$ ат.%. Таким образом, оценочное значение коэффициента стехиометрии x соединения MnO_x составляет 1,63, т.е. наблюдается дефицит по кислороду. Это значит, что оксид марганца может присутствовать в виде смеси оксидов, содержащих в том числе оксиды Mn(II), Mn(III) и Mn(IV), которые способны участвовать в обратимых окислительно-восстановительных реакциях, повышающих удельную емкость материала.

На рис. 3 приведены ФЭ спектры углерода и кислорода для CNTs и электрода, изготовленного на их основе. Из анализа C 1s ФЭ спектра CNTs (рис. 3а, нижняя часть) видно, что основное количество атомов углерода находится в sp^2 -гибридизированном состоянии (пик на энергии 284,7 эВ) [12]. Наблюдается также наличие углерода в связи с кислородом в одинарных и двойных химических связях (состояния на энергиях ~286 и ~288 эВ) [12]. Кроме этого, в C 1s спектре присутствует высокоэнергетическая составляющая при энергии связи ~291,5 эВ, которая соответствует сателлиту встряски. Обозначенный сателлит наблюдается только в спектрах упорядоченных графитовых углеродных материалов [13]. В C 1s ФЭ спектре электрода на основе CNTs наблюдается уширение линии со стороны высоких энергий связи по сравнению со спектром CNTs, а также наличие дополнительного компонента на 290,3 эВ (рис. 3а, верхняя часть) [12]. Указанные

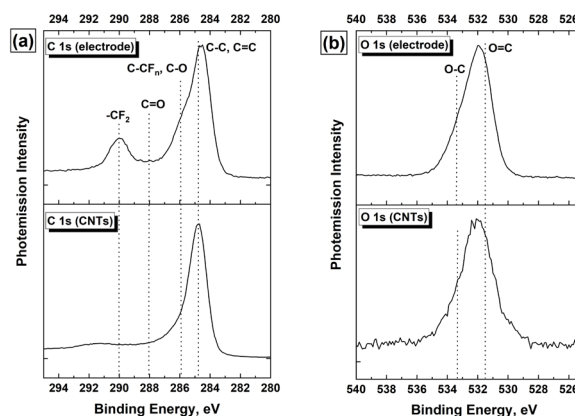


Рис. 3. ФЭ спектры углерода (левая панель) и кислорода (правая панель) для CNTs и электрода на основе CNTs

особенности обусловлены наличием в структуре электрода фторсодержащего связующего (PVDF) и возможным образованием связей ($C-CF_n$) между углеродом, формирующим каркас CNTs, и полимером, который образуется при взаимодействии PVDF и NMP. Анализ спектров O 1s (рис. 3b) показал, что кислород в CNTs и электроде на их основе присутствует в двух химически неэквивалентных состояниях в C-O и C=O связях. Визуально видно, что в случае электрода количество кислорода в C=O несколько больше, чем в CNTs. Эти состояния указывают на присутствие на поверхности электрода кислородсодержащих функциональных групп различного типа, которые могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, а также повышать гидрофильность поверхности углеродных нанотрубок [14].

На рис. 4 приведены ФЭ спектры углерода, кислорода и марганца для нанокompозита и электрода

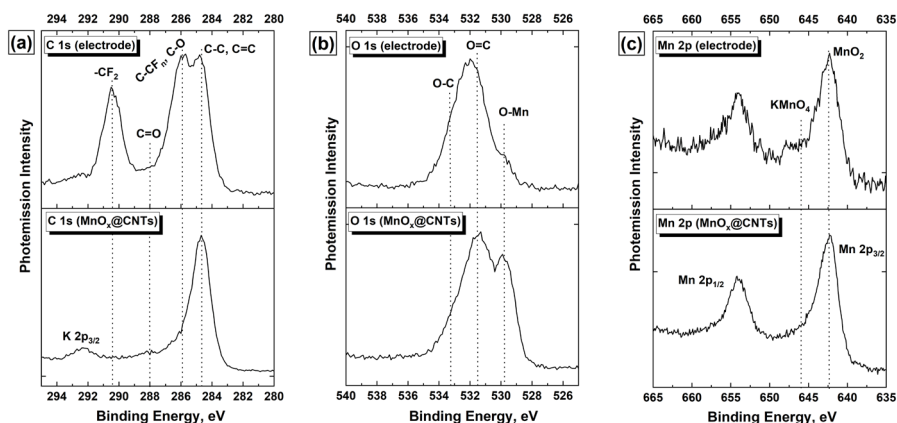


Рис. 4. ФЭ спектры углерода (левая панель), кислорода (средняя панель) и марганца (правая панель) для нанокompозита $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$ и электрода на его основе

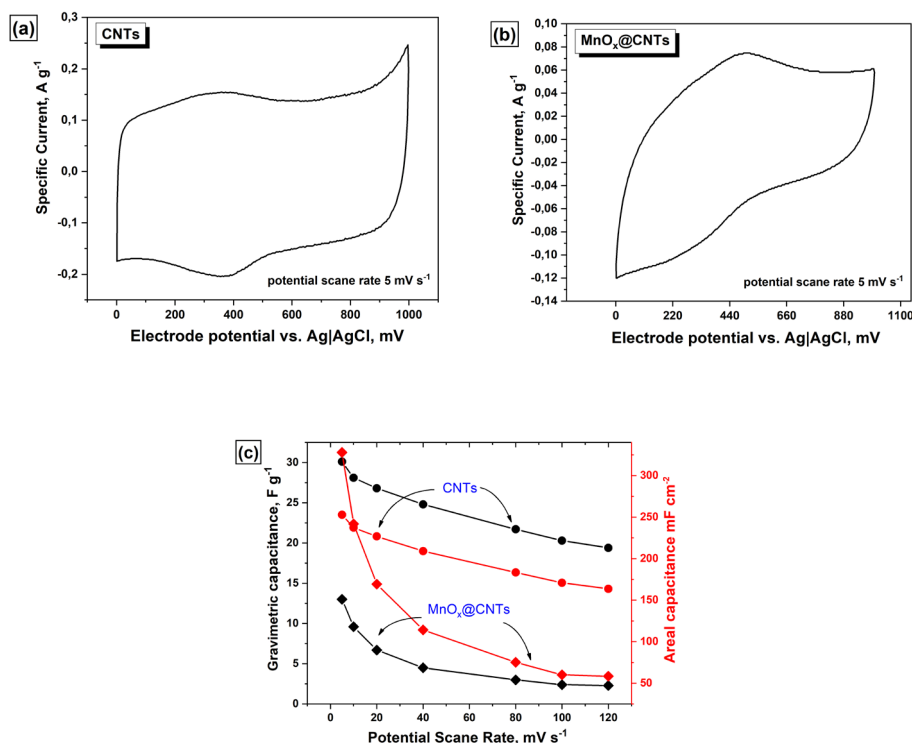


Рис. 5. CVA при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ для электродов на основе (a) CNTs и (b) $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$; (c) гравиметрическая и поверхностная емкость в диапазоне скоростей развертки потенциала $5\text{--}120 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

на его основе. Анализ C 1s спектра нанокompозита показал, что положение максимума линии не изменяется, а полуширина на полувысоте линии увеличивается на $0,2 \text{ эВ}$ в сравнении с CNTs (рис. 3). Это может быть связано с образованием структурных дефектов и/или дополнительных кислородсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок при взаимодействии с KMnO_4 , что согласуется с результатами работы [15]. В высокоэнергетической области спектра на энергии связи $\sim 292,7 \text{ эВ}$ наблюдается линия K $2p_{3/2}$, соответствующая калию в составе соединения KMnO_4 [16]. В C 1s ФЭ спектре электрода, приготовленного из нанокompозита $\text{MnO}_x\text{@CNTs}$, наблюдаются значительно более интенсивные спектральные особенности на энергиях связи $285,9$ и $290,3 \text{ эВ}$ по сравнению со спектром CNTs (рис. 4a). Это позволяет предположить, что

уширение C 1s линии, вероятнее всего, обусловлено образованием структурных дефектов, а не функциональных кислородсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок при взаимодействии с KMnO_4 . Следовательно, в результате приготовления электрода происходит формирование большего количества связей между стенками нанотрубок и фторсодержащим полимером, образуемым при взаимодействии PVDF с NMP, что хорошо согласуется с данными SEM (рис. 2b). Аналогичный результат мы наблюдали ранее в [12], где после ионно-стимулированного формирования точечных и протяженных структурных дефектов в CNTs спектральные особенности на $285,9$ и $290,3 \text{ эВ}$ существенно увеличивались в интенсивности в C 1s ФЭ спектре электрода, сформированном на основе CNTs.

Анализ O 1s ФЭ спектра нанокompозита (рис. 4b) показал, что, помимо состояний, отвечающих C-O и C=O связям, присутствующим в спектре кислорода CNTs, наблюдаются состояния, связанные с оксидом марганца (максимум на энергии связи 529,8 эВ). При этом положение низкоэнергетического максимума, согласно лигатурным данным, соответствует соединению MnO_2 [17, 18], тогда как для соединения $KMnO_4$ значение энергии связи составляет 530,8 эВ [17, 19]. Следовательно, вклад состояний кислорода в соединении $KMnO_4$ экранируется C=O состояниями. В случае электрода на основе нанокompозита наблюдаются аналогичные состояния, что и для $MnO_x@CNTs$. Однако, как видно из рис. 4, состояния кислорода, связанного с марганцем в O 1s спектре, менее интенсивные. Это связано с присутствием полимера в составе электрода.

Mn 2p ФЭ спектры марганца для нанокompозита и электрода на его основе представлены на рис. 4с. В обоих случаях спектры представлены двумя максимумами (линиями $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$), расположенными при энергиях связи 653,9 и 642,1 эВ соответственно. Положение максимумов и энергетическое расстояние между ними составляет 11,8 эВ, что соответствует оксиду MnO_2 [17, 20]. Следовательно, марганец в композите присутствует в большей степени в виде оксида Mn (IV). В спектрах также наблюдается локальный максимум на энергии связи 645,7 эВ, соответствующий соединению $KMnO_4$ [17]. Таким образом, можно заключить, что в приготовленном электроде на основе $MnO_x@CNTs$ химическое состояние марганца не изменяется относительно его состояния в исходном композите.

На рис. 5 представлены CVA кривые и зависимости удельной емкости (гравиметрической, поверхностной) от скорости развертки потенциала для электродов на основе CNTs и нанокompозита $MnO_x@CNTs$. Видно, что CVA кривая для электрода на основе CNTs имеет форму, близкую к прямоугольной, которая характерна для углеродных материалов в кислой среде (рис. 5а), и свидетельствует о накоплении энергии преимущественно за счет емкости двойного электрического слоя (Electric Double Layer — EDL) [21]. При этом небольшое отклонение формы CVA кривой от прямоугольной указывает на протекание фарадеевских (псевдоемкостных) окислительно-восстановительных (ОВР) реакций на поверхности данного электрода [14]. Об этом свидетельствует отчетливо наблюдаемый пик при 360 мВ на зарядной и пик при 390 мВ на разрядной кривой, которые, согласно литературным данным [14], соответствуют процессам окисления и восстановления кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок. При этом форма CVA кривой электрода на основе $MnO_x@CNTs$ значительно отличается от прямоугольной (рис. 5б). Это позволяет утверждать о значительном вкладе ОВР в удельную емкость данного образца. Кроме этого, симметричная форма CVA кривой указывает на обратимость ОВР. Сравнение удельной емкости электродов показало, что значение удельной емкости электрода из CNTs при 5 мВ/с в 2 раза выше, чем для электрода из нанокompозита, и этот разрыв возрастает при увеличении скорости развертки потенциала (рис. 5с). При этом значение поверхностной емкости при 5 мВ/с для обоих электродов является близким и различается только с возрастанием скорости развертки потенциала с 5 до 120 мВ/с. Этот результат указы-

вает, с одной стороны, на достаточно высокую пористость электрода на основе CNTs, достаточную для проникновения ионов электролита в его объем и, следовательно, возможности получения высоких значений удельной емкости. С другой стороны, полученный результат свидетельствует о низкой пористости электрода на основе $MnO_x@CNTs$ и, следовательно, удельной площади его поверхности, где ионы электролита локализируются непосредственно на поверхности электрода и не проникают в объем материала. Об этом свидетельствуют низкие значения удельной гравиметрической емкости. Низкая пористость поверхности данного электрода также подтверждается данными SEM (см. рис. 2). При этом высокие значения удельной поверхностной емкости для электрода на основе $MnO_x@CNTs$ при низких скоростях развертки потенциала, достаточных для протекания ОВР, указывают на эффективный вклад данных реакций в накопление заряда.

Заключение. Исследована морфология, изучен химический состав и электрохимические свойства нанокompозита на основе углеродных нанотрубок и частиц оксида марганца (IV) с использованием методов SEM, EDX, XPS и CVA. Осаждение наночастиц оксида марганца было выполнено путем выдержки углеродных нанотрубок в 0,2M растворе $KMnO_4$. Анализ электронной структуры нанокompозита показал, что марганец находится в двух соединениях: в MnO_2 и $KMnO_4$. Данные количественного анализа позволяют утверждать, что стехиометрия наночастиц оксида марганца в композите составляет 1,63, что свидетельствует о наличии дефицита по кислороду в составе оксида марганца. Изучена морфология поверхности электродов на основе CNTs и $MnO_x@CNTs$.

Установлено, что электрод на основе CNTs обладает высокой пористостью поверхности, в то время как пористость электрода на основе нанокompозита значительно ниже. На основе измеренных электрохимических характеристик было установлено, что за счет развитой поверхности электрод на основе CNTs показал высокие значения удельной емкости (гравиметрической и поверхностной). В случае нанокompозита гравиметрическая емкость существенно ниже, даже чем у CNTs. Однако поверхностная емкость соизмерима на малых скоростях развертки потенциала. Указанные низкие значения характеристик связаны, с одной стороны, с недостаточной пористостью поверхности электрода, с другой — с плохой адгезией наночастиц MnO_x и их переходом в электролит (т.е. снижением количества наночастиц MnO_x в составе электрода) в процессах заряда-разряда.

Таким образом, для получения нанокompозита на основе нанотрубок и оксида марганца с высокими значениями удельной емкости, в дальнейшей работе планируется подобрать оптимальные параметры осаждения наночастиц оксида марганца и использовать дополнительные процедуры постобработки (отжиг на воздухе или в инертной среде).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации № СП-58.2022.1. Авторы благодарят руководство ОмЦКП СО РАН и Научного парка СПбГУ за возможность проведения измерений методами SEM, EDX и XPS соответственно.

1. Hussain S., Amade R., Jover E. [et al.]. Water Plasma Functionalized CNTs/MnO₂ Composites for Supercapacitors // *Scientific World Journal*. 2013. Vol. 2013. 832581. DOI: 10.1155/2013/832581.
2. Wang G. P., Zhang L., Zhang J. J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41. P. 797–828. DOI: 10.1039/C1CS15060J.
3. Dubey R., Guruviah V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage // *Ionics*. 2019. Vol. 25. P. 1419–1445. DOI: 10.1007/s11581-019-02874-0.
4. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38. P. 2520–2531. DOI: 10.1039/B813846J.
5. Wang X., Wu D., Song X. [et al.]. Review on Carbon/Polyaniline Hybrids: Design and Synthesis for Supercapacitor // *Molecules*. 2019. Vol. 24. 2263. DOI: 10.3390/molecules24122263.
6. Liang M., Xin H. Microwave to Terahertz // *IEEE Microw. Mag.* 2015. Vol. 15. P. 40–51. DOI: 10.1109/MMM.2013.2288708.
7. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Springer, 1999. 698 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-3058-6.
8. Tajik S., Dubal D. P., Gomez-Romero P. [et al.]. Nanostructured mixed transition metal oxides for high performance asymmetric supercapacitors: Facile synthetic strategy // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 12384–12395. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.117.
9. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16 (16). P. 3184–3190. DOI: 10.1021/cm049649j.
10. Wang J. G., Kang F., Wei B. Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 74. P. 51–124. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.04.003.
11. Ткачев А. Г., Мележик А. В., Дьячкова Т. П. [и др.]. Углеродные наноматериалы серии «Таунит»: производство и применение // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2016. Т. 56, № 4. С. 55–59.
12. Korusenko P. M., Nesov S. N. Features of the chemical state of modified multi-walled carbon nanotubes in the composition of electrodes for electrochemical energy storage devices // *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2301. 040006. DOI: 10.1063/5.0032660.
13. Korusenko P. M., Bolotov V. V., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Khailov I. P. Changes of the electronic structure of the atoms of nitrogen in nitrogendoped multiwalled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B*. 2015. Vol. 358. P. 131–135. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.06.009.
14. Korusenko P. M., Nesov S. N., Iurchenkova A. A., Fedorovskaya E. O., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Smirnov D. A., Vinogradov A. S. Comparative Study of the Structural Features and Electrochemical Properties of Nitrogen-Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes after Ion-Beam Irradiation and Hydrochloric Acid Treatment // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. 2163. DOI: 10.3390/nano11092163.
15. Дьячкова Т. П., Редкозубова Е. П., Леус З. Г. [и др.]. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 1081–1086.
16. Ivanova A. S., Litvak G. S., Mokrinskii V. V. [et al.]. The influence of the active component and support nature, gas

mixture composition on physicochemical and catalytic properties of catalysts for soot oxidation // *Molecular Catalysis*. 2009. Vol. 310. P. 101–112. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.06.004.

17. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P. [et al.]. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257 (7). P. 2717–2730. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

18. Oku M., Hirokawa K., Ikeda S. J. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1975. Vol. 7. P. 465–473. DOI: 10.1016/0368-2048(75)85010-9.

19. Oku M. X-ray photoelectron spectra of KMnO₄ and K₂MnO₄ fractured in situ // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1995. Vol. 74. P. 135–148. DOI: 10.1016/0368-2048(95)02374-7.

20. Stranick M. A. MnO₂ by XPS // *Surface Science Spectra*. 1999. Vol. 6, no. 1. P. 31–38. DOI: 10.1116/1.1247888.

21. Zhang H., Cao G., Yang Y. [et al.]. Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, no. 2. P. K19–K22. DOI: 10.1149/1.2811864.

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

SPIN-код: 7652-1301

AuthorID (SCOPUS): 37661611300

ORCID: 0000-0003-3048-1821

ResearcherID: A-4331-2013

Адрес для переписки: korusenko_petr@mail.ru

НЕСОВ Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН, г. Омск.

SPIN-код: 6864-0160

AuthorID (SCOPUS): 35068425200

ORCID: 0000-0003-0421-3356

ResearcherID: AАН-7197-2020

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН, г. Омск.

SPIN-код: 8621-8163

AuthorID (SCOPUS): 55883861100

ORCID: 0000-0002-6678-3832

ResearcherID: P-9067-2019

Для цитирования

Корусенко П. М., Несов С. Н., Ивлев К. Е. Морфология, структура и электрохимические свойства композита MnO_x@CNTs: исследование методами SEM, EDX, XPS и CVA // *Омский научный вестник*. 2022. № 2 (182). С. 86–92. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-86-92.

Статья поступила в редакцию 10.02.2022 г.

© П. М. Корусенко, С. Н. Несов, К. Е. Ивлев