

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Синтез и исследование композитов $\text{MnO}_2$ -углеродная матрица для применения в суперконденсаторах»

*Кузнецов Алексей Николаевич*

#### *Введение*

Суперконденсатор (электрохимический конденсатор, ионистор, СК) – электрохимическое устройство накопления и хранения электроэнергии, обладающее сравнительно высокой удельной энергией и существенно превосходящее по удельной мощности известные аккумуляторы и батареи. СК функционально представляет собой гибрид конденсатора и химического источника тока. Основой электродов СК, как правило, является углеродная матрица с высокой удельной поверхностью, поскольку углеродные материалы (УМ) обладают уникальными свойствами, удовлетворяющими основным требованиям по стабильности и электропроводности, предъявляемым к материалам электродов СК. Однако для достижения высоких значений емкости (в идеале до уровня существующих аккумуляторов) в мире активно ведется поиск электроактивных добавок к УМ. Одними из перспективных компонентов являются оксиды металлов переходной группы. Среди оксидов металлов  $\text{MnO}_2$  является уникальным соединением вследствие его высокой псевдоемкости (которая может достигать  $698 \text{ Ф/г}_{\text{MnO}_2}$  [1]), низкой себестоимости и безопасности для окружающей среды. Высокая псевдоемкость (емкость, связанная с протеканием фарадеевского процесса переноса электронов, например, окислительно-восстановительная реакция) главным образом зависит от микроструктуры поверхности диоксида марганца. В настоящее время синтезированы различные структуры  $\text{MnO}_2$ , которые исследованы в чистом виде и в составе композитов, в том числе с углеродными материалами, в качестве электродов в СК [2]. Но, несмотря на большое количество работ, создание композитов на основе  $\text{MnO}_2$  заданной архитектуры, обеспечивающей достижения высоких энергетических показателей СК, является актуальной задачей. Углеродная матрица в композите  $\text{MnO}_2$ -УМ, помимо емкости заряжения двойного электрического слоя (ДЭС), задает пористую структуру электрода, обеспечивая доступность поверхности для ионов электролита, а также снижает сопротивление переноса электронов, что важно вследствие низкой проводимости диоксида марганца [3]. Композиты  $\text{MnO}_2$ -УМ не только обладают более высокой емкостью в сравнении с чистыми УМ, но являются более стабильными в длительных циклах работы в сравнении с чистым диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$  [2, 4].

#### *Цель работы*

Целью данной работы является синтез композитов  $\text{MnO}_2$ -УМ и их исследование в нейтральном водном электролите в составе электродов для суперконденсаторов.

### *Основные задачи*

1. Выбрать из литературных данных и апробировать метод(ы) приготовления композита диоксид марганца ( $\text{MnO}_2$ )-углеродная матрица.
2. Синтезировать композиты  $\text{MnO}_2$ -УМ по выбранному методу (методам), используя углеродные материалы с различными текстурными характеристиками.
3. Исследовать приготовленные композиты  $\text{MnO}_2$ -УМ в составе электродов в электрохимических ячейках в нейтральном электролите (1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) с целью получения электроемкостных характеристик приготовленных композитных электродов и выбора наиболее перспективных композитных материалов для применения в суперконденсаторах.

### *Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)*

Этап 1. Будет сделан выбор метода (или методов) приготовления композитов  $\text{MnO}_2$ -УМ и проведена апробация на конкретном УМ. Особое внимание будет уделено методам приготовления композитов, позволяющие достигать высоких энергетических характеристик электродов на их основе в составе суперконденсатора (СК) в нейтральном электролите согласно литературным данным.

Этап 2. По выбранному методу (методам) будут приготовлены композиты  $\text{MnO}_2$ -УМ, используя УМ с различными текстурными характеристиками. Предлагаются следующие УМ: (1) микро- мезопористые УМ, полученные термообработкой карбонизированной рисовой шелухи; (2) многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные каталитическим разложением этилена, и их модификации; (3) волокнистый углерод, получаемый каталитическим разложением органических соединений; а также, возможно, будут рассмотрены другие УМ.

Этап 3. Приготовленные  $\text{MnO}_2$ -УМ композиты будут исследованы и охарактеризованы физико-химическими методами, а также электрохимическими методами (циклическая вольтамперометрия и хронопотенциометрия в гальваностатическом режиме). Планируется использовать как 3х-электродную стандартную электрохимическую ячейку, так и 2х-электродную ячейку (прототип суперконденсатора) с целью определения энергетических характеристик приготовленных композитов. Все электрохимические измерения будут проведены в нейтральном электролите 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . На основании полученных данных будет проведен отбор наиболее перспективных композитных материалов  $\text{MnO}_2$ -УМ для применения в суперконденсаторах на водных нейтральных электролитах.

### *Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование*

В Институте катализа накоплен огромный опыт по приготовлению углеродных материалов с различными текстурными характеристиками и свойствами. В настоящий момент доступен широкий спектр УМ: высокоповерхностные (до 3000 м<sup>2</sup>/г) микро-

мезопористые угли, получаемые переработкой рисовой шелухи; многостенные углеродные нанотрубки и их модификации, получаемые каталитическим разложением этилена; углеродные нановолокна и другие УМ. Также имеется опыт в приготовлении композитных материалов на основе различных УМ для применения в суперконденсаторах. Ранее уже была проведена большая работа по отбору наиболее перспективных УМ, синтезированных в Институте катализа, которые были исследованы в составе электродов [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Накоплены обширные знания по созданию композитных электродов и их исследованию в электрохимических ячейках (стандартных и прототипе СК) как в водных, так и в органических электролитах.

Для реализации представленного поискового проекта имеется базовое оборудование и необходимые реагенты. Водные растворы будут приготовлены с использованием ультрачистых реагентов и деионизированной воды (Milli-Q, 18 MΩ), полученной при помощи установки доочистки воды Milli-Q Gradient. Электрохимические измерения будут проводиться в стандартных трехэлектродных электрохимических ячейках с жидким электролитом и 2х-электродной ячейке (прототип СК) при помощи потенциостата Autolab PGSTAT30. Исследование физико-химических свойств композитов будут проводиться при помощи имеющегося в Институте катализа оборудования.

#### *Использованная литература*

1. S.-C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, "Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide" J. Electrochem. Soc., 147 (2) 444-450 (2000)
2. W. Wei, X. Cui, W. Chena and D.G. Ivey, "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes" Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1697-1721
3. P.H. Klose "Electrical Properties of Manganese Dioxide and Manganese Sesquioxide" J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE 117 (1970) 854-858
4. Z. Fan, J. Chen, M. Wang, K. Cui, H. Zhou, Y. Kuang, "Preparation and characterization of manganese oxide/CNT composites as supercapacitive materials", Diamond & Related Materials 15 (2006) 1478 – 1483
5. Lebedeva M.V., Kuznetsov A.N., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Parmon V.N., High surface area carbon materials as electrodes for electric double layer capacitors // Third Russian-German Seminar on Catalysis "Bridging the Gap between Model and Real Catalysis. Energy-Related Catalysis" / – Burduguz village, Lake Baikal, 2013. – С.69-70
6. Лебедева М.В., Кузнецов А.Н., Елецкий П.М., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Исследование микро-мезопористых углеродных материалов в качестве электродов для конденсаторов с двойным электрическим слоем // Белорусско-Российский семинар «Углеродные наноматериалы: характеристика и применение» / – Минск, 2013. – С.23 – 24
7. Кузнецов А.Н., Лебедева М.В., Елецкий П.М., Яковлев В.А., Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л., Пармон В.Н., Электроемкостные характеристики углеродных материалов различной морфологии и композитов на их основе // 10-ая Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» / Черноголовка, 2014. – С.168-169
8. Лебедева М.В. , Кузнецов А.Н. , Елецкий П.М. , Яковлев В.А. , Кузнецов В.Л. , Пармон В.Н. Углеродные материалы различной морфологии и композиты на их основе как активные материалы для суперконденсаторов // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» – Самара, 2014. – С.225, т. 1
9. Конкурс Молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2013-2014 гг. Проект "Разработка и исследование композитных электродов с заданной пористой структурой на основе высокоповерхностных углеродных материалов для применения в суперконденсаторах" Кузнецов А.Н., Лебедева М.В.
10. M.V. Lebedeva, P.M. Yeletsky, A.B. Ayupov, A.N. Kuznetsov, V.A. Yakovlev, V.N. Parmon, "Micro-mesoporous carbons from rice husk as active materials for supercapacitors", Materials for Renewable and Sustainable Energy, submitted