

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МАРШРУТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРА И ЕГО
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**
**Иванова А.Г.¹, Юлмухаметов В.В.², Масалович М.С.³, Загребельный О.А.⁴,
Кручинина И.Ю.⁵, Шилова О.А.⁶ Email: Ivanova1153@scientifictext.ru**

¹Иванова Александра Геннадьевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
²Юлмухаметов Владислав Владимирович - инженер-исследователь,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук;
³Масалович Мария Сергеевна - кандидат химических наук, научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет);
⁴Загребельный Олег Анатольевич - научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук;
⁵Кручинина Ирина Юрьевна - доктор технических наук, врио директора,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук,
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»;
⁶Шилова Ольга Алексеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова Российской академии наук,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
г. Санкт-Петербург

Аннотация: двумя альтернативными методами – химическим осаждением (ХО) и электрохимическим осаждением (ЭО) получен электроактивный материал на основе MnO_2 для электрода псевдоконденсатора. Исследованы состав и морфология поверхности этих материалов. Получены композитные электроактивные пасты с использованием химически осажденного MnO_2 . Изготовлены электроды на основе ХО и ЭО MnO_2 . Выявлены оптимальные условия изготовления электрода ПК. Разработан технологический маршрут изготовления ПК с ХО и ЭО MnO_2 . Проведены тестовые испытания экспериментальных ПК.

Ключевые слова: оксид марганца (IV), электрохимическое осаждение, химическое осаждение, электроактивный материал, псевдоконденсатор, электроемкость, заряд/разряд, саморазряд.

**TECHNOLOGICAL ROUTE OF MANUFACTURING EXPERIMENTAL
PSEUDOCAPACITOR AND ITS ELECTROTECHNICAL CHARACTERISTICS**
**Ivanova A.G.¹, Yulmukhametov V.V.², Masalovich M.S.³, Zagrebelnyy O.A.⁴,
Kruchinina I.Yu.⁵, Shilova O.A.⁶**

¹Ivanova Aleksandra Gennadievna - PhD in Chemistry, Senior Researcher;
²Yulmukhametov Vladislav Vladimirovich - Technician-Laboratory,
FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;
³Masalovich Maria Sergeevna - PhD in Chemistry, Researcher,
FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (TECHNICAL UNIVERSITY);
⁴Zagrebelnyy Oleg Anatolevich - Researcher,
FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;
⁵Kruchinina Irina Yuryevna - Doctor of Technical Sciences, Acting Director,
FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
SAINT-PETERSBURG ELECTROTECHNICAL UNIVERSITY "LETI";
⁶Shilova Olga Alekseevna - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory,
FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (TECHNICAL UNIVERSITY),
SAINT-PETERSBURG ELECTROTECHNICAL UNIVERSITY "LETI",

Abstract: *chemically deposited (CD) and electrochemically deposited (ED) electroactive materials based on MnO₂ for the pseudocapacitor (PC) electrode were obtained. The composition and morphology of the surface of these materials were investigated. Composite electroactive pastes from chemically precipitated MnO₂ were obtained. Electrodes based on CD and ED MnO₂ were manufactured. The optimal conditions for the manufacture of PC electrodes were revealed. For manufacturing PCs with CD and ED MnO₂ technological route was developed. Experimental PCs were tested.*

Keywords: *manganese (IV) oxide, electrochemical deposition, chemical deposition, electroactive material, pseudocapacitor, electric capacity, charge/discharge, self-discharge.*

УДК 66.017

В последнее десятилетие различными зарубежными и российскими научно-исследовательскими группами активно разрабатываются электрохимические устройства – энергонакопители, сочетающие в себе свойства аккумулятора и электрического конденсатора. Такие устройства должны запасать достаточное количество энергии (приближенное к энергии аккумулятора), и при этом сохранять высокую скорость заряда/разряда. Эти энергонакопители получили название псевдоконденсаторы (ПК). Они относятся к суперконденсаторам (СК) – электрохимическим конденсаторам, которые имеют большую площадь поверхности электродов и минимальное расстояние между обкладками, измеряемое в нанометрах. Отличительной особенностью электродов ПК является наличие в их составе электроактивного материала, который состоит из оксидов переходных металлов (MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄ и т.д.) и/или проводящих полимеров (полианилин, политиофен, полипиррол и т.д.) [1-7]. Наличие электроактивного материала способствует образованию псевдоемкости, за счет обратимых поверхностных окислительно-восстановительных реакций с участием нанометрового слоя электроактивного материала и ионов электролита. Таким образом, емкость ПК складывается из емкости, образующейся за счет двойного электрического слоя (ДЭС), как у всех типов СК и, соответственно, – псевдоемкости. В результате электрическая емкость экспериментальных ПК в 10-100 раз выше емкости СК, работающих только на ДЭС [8].

Среди разрабатываемых электроактивных материалов для ПК, материал на основе оксида марганца (IV), является достаточно перспективным. Он имеет отличные электрохимические характеристики, широкое потенциальное окно – до 0.9В в водном электролите, высокую теоретическую удельную емкость – 1370 Ф/г, является дешевым и низкотоксичным материалом, обладающим высокой воспроизводимостью электрохимических характеристик [9].

Диоксид марганца получают в виде керамического порошка различными методами синтеза: термическим разложением [10], химическим осаждением [11], гидротермальным синтезом [12], золь-гель методом [13]. Помимо этого, диоксид марганца получают, используя толсто пленочную технологию синтеза – электрофоретическим осаждением [14] и тонкопленочную технологию – электролитическим осаждением [15].

Существенным недостатком MnO₂ является его низкая электронная проводимость, порядка 10⁻⁵-10⁻⁶ См/см, что ограничивает его практическое применение [16].

Для того, чтобы увеличить электропроводность диоксида марганца, полученного в виде порошка, из него изготавливают электроактивную пасту (ЭП), в состав которой входит электропроводящий углерод, и наносят ее на электропроводящую подложку. Если диоксид марганца получен электрофоретическим или электрохимическим осаждением в виде равномерной пленки на проводящей подложке, то дополнительной добавки электропроводящего материала к пленке не требуется.

Несмотря на большое разнообразие исследований, проводимых в этой области, не теряет своей актуальности разработка конкретного технологического маршрута изготовления ПК, а именно: выбор метода получения электроактивных материалов и способа изготовления электродов из него, определение условий корпусирования, а также установление взаимосвязей между технологическими факторами и электротехническими параметрами экспериментального ПК.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка технологического маршрута изготовления ПК с электродами на основе диоксида марганца и изучение его электротехнических параметров.

Диоксид марганца был синтезирован следующими методами жидкофазного синтеза: электрохимическим осаждением (ЭО) и химическим осаждением (ХО).

Электрохимическое осаждение на проводящую подложку (стальная сетка) осуществлялось из раствора сульфата марганца (II) в гальваностатическом режиме, при токе 15 мА и времени осаждения 170 с. После синтеза подложку промывали несколько раз в дистиллированной воде и сушили при комнатной температуре до достижения ее постоянной массы.

Химическое осаждение MnO₂ происходило при взаимодействии 0.15 М сульфата марганца (II) и 0.1 М перманганата калия в течение 6-ти часов, при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Затем,

полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушили при температуре 60°C в сушильном шкафу в течение 3-х часов.

Исследование состава и морфологии поверхности диоксида марганца осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа – РФА (D8 ADVANCE, счетчик- Vantec), ИК – спектроскопии (ИК- Фурье спектрометр ФСМ 2202) и метода растровой электронной микроскопии (СЭМ NVision 40-38-50 (ИОНХ РАН)). Электрохимические исследования и испытания проводили в гальваностатическом режиме (потенциостат-гальваностат Р 30 – J), при токе 20, 25, 30 мА.

Как видно из рис. 1, морфология поверхности полученных оксидов значительно отличается в зависимости от метода их получения.

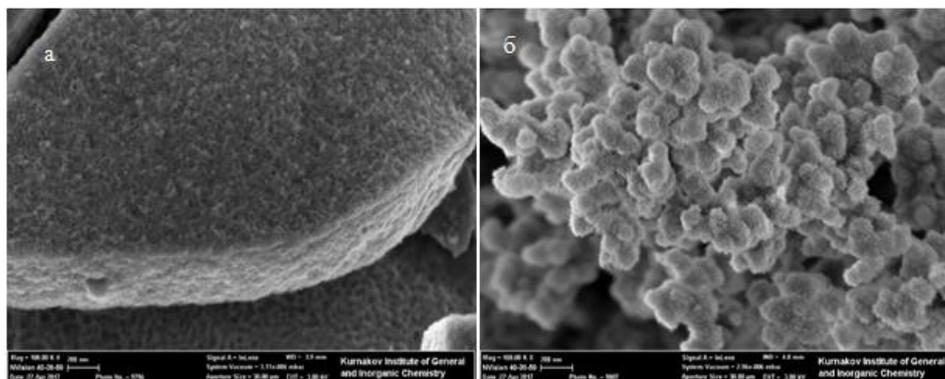


Рис. 1 - Изображение СЭМ, бар-линия 200 нм: а – пленка MnO_2 , осажденная на стальную сетку методом ЭО; б – керамический порошок MnO_2 , полученный ХО. СЭМ изображение было получено в ИОНХ РАН, в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

Независимо от метода синтеза, полученный оксид марганца (IV) является рентгеноаморфным. Анализ ИК-спектров косвенно подтвердил состав оксида марганца (IV) по характеристической полосе поглощения, отражающей колебание связи Mn–O в области 600 см^{-1} [17].

Полученный ЭО MnO_2 на стальной сетке является готовым материалом электрода, т.к. осаждается в виде однородной пленки, толщиной порядка 200-300 нм, не требующим дополнительной обработки. В связи с этим разработанный электрод – MnO_2 /стальная сетка, без какой-либо дополнительной обработки был использован для изготовления экспериментального ПК (рис. 2). ПК на основе электродов, полученных ЭО, маркировали как ПК–ЭО.



Рис. 2. Технологический маршрут изготовления ПК–ЭО

Для получения композитной электроактивной пасты (ЭП) из керамического порошка MnO_2 , синтезированного ХО, были взяты следующие компоненты: электроактивный материал – MnO_2 (75 масс. %); проводящий материал – суперпроводящая сажа (20 масс. %) и связующий материал – поливинилденфторид (5 масс. %). Эти компоненты перетирались в агатовой ступке, с добавлением несколько капель этилового спирта, в течение 30 мин до получения однородной смеси. Затем смесь гомогенизировали в течение 1-го часа ультразвуковой обработкой (УЗ). После полученные ЭП наносили на проводящие подложки (стальные сетки) лакокрасочным способом и сушили при комнатной температуре. Изготовленные электроды были подвергнуты горячему прессованию при температуре $150^{\circ}C$ и нагрузке 0.3 Т в течение 1 мин, рис. 3. Ряд электродов ПК изготавливались без горячего прессования, при нагрузке 0.3 Т в течение 1 мин. Маркировка ПК, электроды которого изготовлены с помощью горячего прессования обозначена – ПК–ХО–ГП, тогда как маркировка ПК электродов, полученных без горячего прессования – ПК–ХО–БГП.



Рис. 3. Технологический маршрут изготовления ПК-ХО-ГП и ПК-ХО-БГП

Необходимо отметить, что в качестве подложки нами была выбрана легированная стальная сетка, которая является более электрохимически стабильной, чем часто используемые для изготовления электродов ПК [18-19] – никелевая сетка или пеноникель.

Корпусированные ПК были подвержены электрохимическому испытанию, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Электрохимические параметры разработанных ПК

Типы ПК	Емкость ПК*, Ф	Скорость саморазряда**, мВ/с	Скачок напряжения при заряде/ разряде ПК, мВ
ПК-ЭО	8.8	6.6	200/140
ПК-ХО-ГП	18	0.81	не наблюдалось
ПК-ХО-БГП	0.32	1.13	200/140

* Емкость ПК рассчитывалась по разрядной кривой ($C=I/\Delta U$).

** Скорость саморазряда ПК рассчитывали по кривой саморазряда, измеренной при разомкнутой цепи (без внешней нагрузки).

Как видно из таблицы 1 наилучшие электротехнические показатели являются у ПК, электродный материал которого получен ХО, а электроды изготовлены при помощи горячего прессования. Скачок напряжения при переключении от заряда к разряду и обратно ПК указывает на большое сопротивление на границе электрод/электролит. Скорость саморазряда ПК характеризует электрохимическую стабильность энергонакопительного устройства, чем она ниже, тем выше электростабильность. Следовательно, электроды с композитным ЭП являются более электрохимически стабильными по сравнению с электродами ПК на основе электролитически осажденного диоксида марганца.

На рис. 4 представлен характерный вид ПК в корпусе, изготовленный с электродами с композитной ЭП.



Рис. 4. Корпусированный ПК с электродами, электроактивный материал которых получен ХО

При сравнении электротехнических параметров ПК-ХО-ГП с коммерческим суперконденсатором, работающим на двойном электрическом слое (ДЭС), можно наблюдать преимущество разработанного ПК по ряду показателей, таблица 2.

Таблица 2. Электротехнические параметры ПК-ХО-ГП и коммерческого СК Gold Cap

Тип СК	С,Ф	м,г	С/м, Ф/г, где m - масса всего устройства	Номиналь ное U,В	Примечание
Экспериментальный ПК-ХО-ГП	18.75	16.76	1,12	0.7	В ПК «работает» наноразмерный слой MnO ₂ .
Ионистор Gold Cap	10	10	1	2.5	В СК ДЭС «работает» пористый углеродный электрод

Как видно из таблицы 2, разработанный ПК не уступает по значению удельной емкости коммерческому СК, хотя электроактивен у ПК только наноразмерный слой с диоксидом марганца, в отличие от СК с ДЭС, где "работает" углеродный электрод с большой площадью поверхности. Остальные параметры разработанного ПК требуют дальнейшего совершенствования.

Таким образом, в результате настоящего исследования двумя альтернативными методами – электрохимическим и химическим осаждением, синтезированы и исследованы электроактивные материалы на основе диоксида марганца, которые затем были использованы в качестве электродов ПК. Изготовленные электроды были корпусированы в экспериментальные ПК. Выявлено, что наилучшие электротехнические показатели (электрическая емкость, скорость саморазряда, падение напряжения при заряде/разряде) имеет ПК, электроды которого изготовлены на основе ЭП с горячим прессованием – ПК-ХО-ГП. Разработанный ПК-ХО-ГП не уступает по значению удельной емкости коммерческому СК "Gold Cap", работающему по принципу ДЭС.

Список литературы / References

1. Иванова А.Г., Загребельный О.А., Цигас А.А., Шилова О.А. Синтез и электрофизические свойства нанооксидного слоя псевдоконденсатора // Журнал физ. и хим. Стекла, 2012. Т. 38. № 6. С. 433-439.
2. Иванова А.Г., Масалович М.С., Загребельный О.А., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Синтез, состав, морфология поверхности и электрохимические свойства композитного материала MnO₂@C для

- электрода псевдоконденсатора // Проблемы современной науки и образования (PROBLEMS OF MODERN SCIENCE AND EDUCATION), 2018. Т. 133. № 13. С. 15-18.
3. Yan J., Sumboja A., Wang X., Fu C.P. Et al. Insights on the Fundamental Capacitive Behavior: A Case Study of MnO₂ // Small, 2014. Vol. 10. Pp. 3568-3578.
 4. Zhu G.Y, He Z., Chen J., Zhao J., Feng X.M. et al. Highly conductive three-dimensional MnO₂-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode // Nanoscale, 2014. Vol. 6. Pp. 1079-1085.
 5. Tourillon G. Polythiophene and its derivatives // Handbook of conducting polymers / Ed. Skotheim T.A. NY: Marcel Dekker, 1986. P. 293-350.
 6. Масалович М.С., Шевцова Ю.А., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. Электрохимический синтез пленок политиофена на стальной сетке с покрытием полиакриламида для использования в псевдоконденсаторах. // Физика и химия стекла, 2016. Т. 42. № 6. С. 824-826.
 7. Масалович М.С., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Баранчиков А.Е., Сапрыкина Н.Н., Копица Г.П., Шилова О.А. Исследование влияния условий электрохимического синтеза политиофена на псевдоемкостные свойства электродов на его основе в печати.
 8. Pai L., Dongfeng X., Hong Y., Yinong L. Supercapacitor and nanoscale research towards electrochemical energy storage // International Journal of Smart and Nano Materials, 2013. № 1. Pp. 2-26.
 9. Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y. X., Zhang L.L. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. pp. 21380-21423
 10. Lima F.H.B., Calegario M.L., Ticianelli E.A. Electrocatalytic activity of manganese oxides prepared by thermal decomposition for oxygen reduction // Electrochim. Acta, 2007. V. 52. Pp. 3732-3738.
 11. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors // J. Phys. Chem., 2009. C. V. 113. Pp. 14020-14027.
 12. Wang X., Li Y.D. Selected-control hydrothermal synthesis of alpha- and beta-MnO₂ single crystal nanowires // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. Pp. 2880-2881.
 13. Reddy R.N., Reddy R.G. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors // J. Power Sources, 2003. V. 124. Pp. 330-337.
 14. Wang Y., Zhitomirsky I. Electrophoretic Deposition of Manganese Dioxide-Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Electrochemical Supercapacitors // Langmuir, 2009. V. 25. Pp. 9684-9689.
 15. Nagarajan N., Humadi H., Zhitomirsky I. Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors // Electrochim. Acta, 2006. V. 51. Pp. 3039-3045.
 16. Zhu G.Y, He Z., Chen J., Zhao J., Feng X.M. et al. Highly conductive three-dimensional MnO₂-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode // Nanoscale. 2014.Vol. 6. Pp. 1079-1085.
 17. Hashem A.M., Abuzeid H.M, Abdel-Latif A.M., Abbas H.M., Ehrenberg H., Indris S., Mauger A., Groult H., Julien C.M. MnO₂ Nano-Rods Prepared by Redox Reaction as Cathodes in Lithium Batteries // ECS Transactions, 2013. V. 50. Pp. 125-130.
 18. Subramanian V., Hongwei Z., Bingqing W. Nanostructured manganese oxides and their composites with carbon nanotubes as electrode materials for energy storage devices // Pure and Applied Chemistry, 2008. V. 11. Pp. 2327-2343.
 19. Wan C., Yuan L., Shen H. Effects of Electrode Mass-loading on the electrochemical properties of porous MnO₂ for electrochemical capacitors // International journal of electrochemical science, 2014. V. 9. Pp. 4024-4038.