

Karakterizacija pseudokapacitivnih svojstava kemijski priređenog MnO₂ te kompozita MnO₂/polipirol

DOI: 10.15255/KUI.2015.009
KUI-10/2016
Izvorni znanstveni rad
Prispjelo 6. veljače 2015.
Prihvaćeno 15. travnja 2015.

N. Šešelj, D. Sačer i M. Kraljić Roković*

Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

|| Sažetak

U ovom je radu opisana kemijska sinteza uzoraka MnO₂ te dva različita kompozita MnO₂/polipirol (*Kompozit1* i *Kompozit2*). *Kompozit1* priređen je kemijskom reakcijom pirola i KMnO₄, dok je *Kompozit2* priređen polimerizacijom pirola u prisutnosti prethodno dobivenog MnO₂ primjenjujući FeCl₃ kao oksidans. S ciljem formiranja elektroda za provođenje elektrokemijskih ispitivanja, uzorci su: 1) tijekom sinteze izravno taloženi na podloge od Pt i ugljikova platna i 2) sintetizirani te naknadno nanoseni na podlogu od Pt uz dodatak veziva i aktivnog ugljena, pri čemu su dobivene elektrode MnO₂, elektroda *Kompozit1* i elektroda *Kompozit2*. Za sve su elektrode gotovo idealna pseudokapacitivna svojstva dobivena u području potencijala od 0,0 V do 0,6 V prema zasićenoj kalomelnoj elektrodi. Uočeno je, međutim, da polarizacija na potencijalima negativnijim od 0,0 V uzrokuje ireverzibilne promjene u strukturi materijala i gubitak pseudokapacitivnih svojstava kod MnO₂ i elektroda *Kompozit1*, dok elektroda *Kompozit2* ostaje stabilna u testiranom području potencijala. Elektroda MnO₂ je dodatno ispitana metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, pri čemu je utvrđeno da polarizacija na potencijalima negativnijim od 0,0 V dovodi do porasta otpora u materijalu elektrode i usporavanja brzine pseudokapacitivne redoks-reakcije Mn⁴⁺/Mn³⁺. Određivanjem morfoloških karakteristika utvrđeno je da se elektroda *Kompozit1* sastoji od dviju faza, što ukazuje na odvojen rast MnO₂ i polipirola tijekom sinteze. Uzorak *Kompozit2* pokazuje znatno homogeniju strukturu površine, gdje su čestice MnO₂ prekrivene slojem polipirola. Izgleda da tako istaloženi polipirol osigurava dobru električnu vodljivost uzorka zbog čega su kod elektrode *Kompozit2* dobivene najveće vrijednosti specifičnog kapaciteta (23 F g⁻¹ – 31 F g⁻¹). Osim toga, prisutnost polipirola kod elektrode *Kompozit2* osigurava stabilnost MnO₂ u širokom području potencijala, čime se omogućava konstrukcija elektroda s povećanom gustoćom uskladištene energije.

|| Ključne riječi

Ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, pretražna elektronska mikroskopija, superkondenzator

Uvod

U današnje vrijeme potreba za racionalnom upotrebom električne energije postaje sve značajnija, pa tako uređaji za pohranu i pretvorbu energije privlače veliku pažnju. Navedenim uređajima pripadaju i superkondenzatori čija je glavna odlika velika gustoća snage koju mogu isporučiti, što im daje na važnosti u odnosu na ostale elektrokemijske spremnike i pretvornike energije kao što su galvanski i gorivni članci. Nedostatak tih uređaja je mala količina energije koja se može uskladištiti, pa se stoga velika pažnja posvećuje razvoju tzv. aktivnih materijala s poboljšanim svojstvima za skladištenje energije. Uzimajući u obzir način skladištenja naboja u superkondenzatoru, postoje dvije osnovne grupe aktivnih materijala. U prvu grupu spadaju materijali na bazi ugljika u kojima se naboj skladišti nabijanjem i izbijanjem elektrokemijskog dvosloja, a maksimalni specifični kapaciteti koji se postižu iznose oko 200 F g⁻¹. Drugu grupu materijala čine tzv. redoks-aktivni materijali kod kojih se odvijaju redoks-reakcije praćene interkalacijom/deinterkalacijom iona elektrolita, pri čemu ne dolazi do promjena u samoj strukturi materijala, pa se stoga mogu

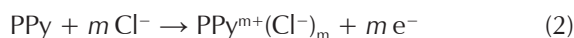
postići velike brzine reakcije. Elektrokemijsko ponašanje tih materijala slično je ponašanju sustava kod kojih dolazi do nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja, pa se za te materijale može reći da posjeduju pseudokapacitivna svojstva. U tu grupu materijala spadaju oksidi prijelaznih metala poput RuO₂, MnO₂, V₂O₅, IrO₂ i NiO te vodljivi polimeri poput polianilina, politiofena, polipirola i poli(etilendioksitiofena).¹⁻⁴ Od svih "pseudokapacitivnih" materijala najveće vrijednosti gravimetrijskih specifičnih kapaciteta su dobivene za amorfnu i hidratiziranu obliku RuO₂ u iznosu od oko 750 F g⁻¹.⁵ Međutim, zbog činjenice da je rutenij rijedak i skup metal, RuO₂ se uglavnom upotrebljava u primjenama kod kojih su pouzdanost i visoki sadržaj energije mnogo važniji od cijene. Materijal koji se intenzivno istražuje posljednjih nekoliko godina je MnO₂. Kod tog materijala se dobivaju niže vrijednosti specifičnih kapaciteta u odnosu na RuO₂, međutim zbog velike zastupljenosti u prirodi i niske toksičnosti MnO₂ bi u budućnosti mogao prednjačiti među aktivnim materijalima u superkondenzatorima. Osnovni cilj prilikom sinteze MnO₂ je postići dobru ionsku i elektronsku vodljivost, što je nužan uvjet za brzo odvijanje Mn⁴⁺/Mn³⁺ redoks-reakcije opisane jednadžbom (1), odnosno za dobra pseudokapacitivna svojstva tog materijala.⁶

* Autor za dopisivanje: Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
e-pošta: mkralj@fkit.hr



lonska vodljivost ovisit će o tome je li materijal amorfan ili kristalan te o samoj kristalnoj strukturi.⁷ Električna provodnost MnO₂ je dosta niska (10⁻⁴ S cm⁻¹ – 10⁻⁶ S cm⁻¹) te je u svrhu njezina povećanja kod pripreme aktivnog materijala nužno dodati određenu količinu vodljivog aditiva kao što je npr. acetilensko crnilo.^{6,8-10} U literaturi se dobiveni specifični kapaciteti za MnO₂ kreću u granicama od 5 F g⁻¹ do 230 F g⁻¹, što ponajprije ovisi o strukturi MnO₂ te udjelu ugljika. Dobivene vrijednosti specifičnog kapaciteta MnO₂ su ipak znatno manje od teorijske vrijednosti koja iznosi 1370 F g⁻¹. Sa svrhom poboljšanja električne vodljivosti u novije vrijeme priređuju se kompoziti MnO₂ i ugljikovih nanocijevi¹¹⁻¹⁶ ili kompoziti MnO₂ i grafena.¹⁷ Na taj se način mogu postići vrijednosti specifičnih kapaciteta MnO₂ i do 300 F g⁻¹, a osim toga uz pomoć ovih dodataka poboljšava se stabilnost materijala i produljuje njegov radni vijek.^{9,16} Električna vodljivost MnO₂ može se poboljšati i dodatkom vodljivih polimera,¹⁸⁻²⁷ a ponekad i kombinacijom MnO₂/vodljivi polimer / razni ugljikovi materijali.^{26,28-31}

Cilj ovog rada je kemijska priprava MnO₂ i kompozita MnO₂/polipirol te usporedba pseudokapacitivnih svojstava dobivenih materijala. Vodljivi polimer polipirol (PPy) je upotrijebljen radi povećanja električne vodljivosti MnO₂, a s obzirom na to da i sam PPy pokazuje pseudokapacitivna svojstva opisana reakcijom (2), može se očekivati da će njegova prisutnost dodatno doprinijeti povećanju kapaciteta kompozitnog materijala.



Kako oba materijala (MnO₂ i PPy) sami za sebe pokazuju dobru elektrokemijsku aktivnost u neutralnom mediju, a područja potencijala u kojima su aktivni se djelomično preklapaju, može se pretpostaviti da će i njihov kompozit biti moguće upotrebljavati kao aktivni materijal za elektrode u superkondenzatorima.

Eksperimentalni dio

a) Priprava elektroda izravnim taloženjem uzoraka na podlogu

Uzorci MnO₂, *Kompozit1* i *Kompozit2* priređeni su kemijskom sintezom. Dio kemijski priređenih uzoraka nanosen je na podlogu (Pt-pločica, ugljikovo platno) metodom izravnog taloženja, što je omogućilo provođenje elektrokemijskih ispitivanja znatno jednostavnije i brže u usporedbi s uobičajenom procedurom koja se primjenjuje za ovu svrhu.⁹

Priprava elektrode MnO₂

U 100 ml otopine KMnO₄ (c = 0,2 mol dm⁻³) dokapavano je 100 ml otopine MnCl₂ (c = 0,3 mol dm⁻³). Prilikom dokapavanja nastajao je tamno smeđi talog MnO₂. Tijekom

sinteze u otopini se nalazila Pt-pločica površine 1,125 cm² i ugljikovo platno na koje se istaložio uzorak MnO₂ nastao u kemijskoj reakciji. Na Pt-pločici istaloženo je 0,13 mg MnO₂ odnosno 0,12 mg cm⁻², a elektroda je označena kao elektroda MnO₂.

Priprava elektrode *Kompozita1*

Priređeno je 100 ml otopine pirola, Py, (c = 0,3 mol dm⁻³) u otopini NaCl (c = 0,5 mol dm⁻³). U priređenu otopinu dokapavano je 100 ml KMnO₄ (c = 0,05 mol dm⁻³), pri čemu je formiran talog, odnosno *Kompozit1*. Prilikom sinteze u otopini se nalazila Pt-pločica površine 0,5 cm² i ugljikovo platno na koje je istaložen *Kompozit1*. Pt-pločica na koju je istaložen uzorak označen je kao elektroda *Kompozita1*.

Priprava elektrode *Kompozita2*

Pripravljena je suspenzija prethodno dobivenog MnO₂ u 100 ml otopine NaCl (0,5 mol dm⁻³) te je dodan Py (0,3 mol dm⁻³). U tako priređenu suspenziju dokapavano je 100 ml otopine FeCl₃ (1,5 mol dm⁻³), pri čemu je formiran talog, odnosno *Kompozit2*. Prilikom sinteze u otopini se nalazila Pt-pločica te komadić ugljikova platna površine 2 cm². Na podlogu od ugljikova platna istaložen je uzorak *Kompozit2* te je na taj način formirana elektroda *Kompozita2*. Na Pt površini nije došlo do taloženja uzorka jer su fluidizirane čestice MnO₂ spriječile taloženje kompozita. S obzirom na to da je ugljikovo platno porozno, na njemu je bilo moguće istaložiti produkt dobiven kemijskim putem.

Po završetku sinteze elektrode MnO₂, *Kompozita1* i *Kompozita2* isprane su u redestiliranoj vodi, nakon čega su provedena elektrokemijska ispitivanja.

b) Priprava elektroda naknadnim nanošenjem uzoraka na podlogu

Talozi dobiveni kemijskim putem isprani su više puta s redestiliranom vodom i osušeni na zraku. Uzorci MnO₂, *Kompozit1* i *Kompozit2* su naknadno nanoseni na Pt-podlogu, procedurom opisanom u literaturi,⁹ pri čemu su formirane elektrode MnO₂, elektrode *Kompozita1* i elektrode *Kompozita2*. Suspenzija dobivenih uzoraka priređena je u N-metil-pirolidonu koji je sadržavao otopljeni poli(viniliden-fluorid), a uz to je dodan i aktivni ugljen kako bi se poboljšala električna vodljivost konačno priređenog kompozita. Suspenzije su prije nanošenja homogenizirane 15 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Nakon nakapavanja suspenzija i sušenja u vakuumskom sušioniku tijekom 24 sata, nanoseni slojevi su sadržavali ispitivani uzorak, aktivni ugljen i vezivo u omjeru 70 : 20 : 10. Nanoseni uzorci prešani su tlakom od 10 MPa radi ostvarivanja boljeg kontakta među česticama te između čestica i Pt-podloge.⁹ Masa uzoraka nanosenih na Pt-podlogu izračunata je iz volumena suspenzije koja je nakapana na površinu elektrode. Masa MnO₂ iznosila je 0,10 mg odnosno plošna gustoća 0,40 mg cm⁻², masa uzorka *Kompozit1* iznosila je 0,12 mg odnosno 0,46 mg cm⁻², a masa uzorka *Kompozit2* iznosila je 0,15 mg odnosno 0,60 mg cm⁻². Usporedbom navedenih masa s masom MnO₂ koji je izravno istaložen

na Pt-podlogu (plošna gustoća 0,12 mg cm⁻²) može se zaključiti da su naknadno nanoseni slojevi deblji. Nakon što su uzorci nanoseni na Pt-podlogu, provedena su elektrokemijska ispitivanja dobivenih elektroda.

Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su primjenom metode cikličke voltametrije u rasponu potencijala od $E_{\text{poč}} = -0,5$ V do $E_{\text{kon}} = 0,8$ V, uz brzine promjene potencijala od 20 mV s⁻¹ do 500 mV s⁻¹. Kao referentna elektroda upotrijebljena je zasićena kalomelna elektroda i svi potencijali navedeni u ovom radu dani su u odnosu na nju. Kao protuelektroda upotrijebljen je platinski lim površine 2 cm². Pri ovim mjerenjima upotrijebljen je potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A.

Elektrokemijska impedancijska mjerenja elektroda MnO₂ provedena su pri istosmjernom potencijalu od 0,4 V i to prije i nakon polarizacije elektrode kod negativnih potencijala. Mjerenja impedancijskih spektara provedena su u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, uz pet točaka po dekadi i amplitudu izmjeničnog napona od 5 mV. Pri ovim mjerenjima upotrijebljen je potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A i detektor frekvencija EG&G Princeton Applied Research, model 1025.

Iz mjerenih cikličkih voltamograma moguće je izračunati kapacitet, odnosno specifični kapacitet za slučajeve kad je poznata masa ispitivanog uzorka. Općenito se kapacitet kondenzatora, C , definira kao količina naboja, Q , akumulirana u određenom području potencijala, ΔE , tj. $C = Q/\Delta E$. Vrijednosti specifičnog kapaciteta elektrode moguće je odrediti integriranjem cikličkih voltamograma prema sljedećoj jednadžbi:

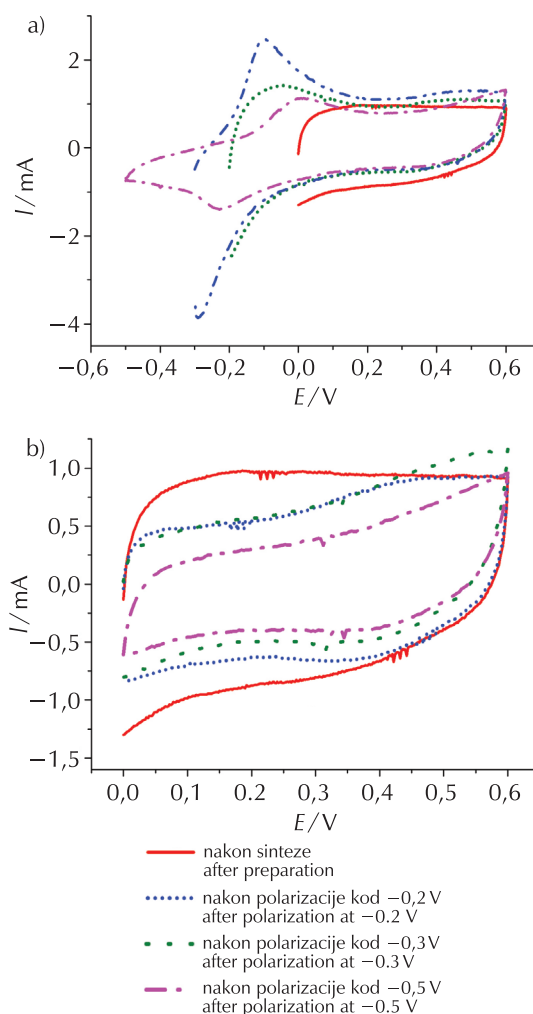
$$C_s = IE/(2vm\Delta E) \quad (3)$$

U jednadžbi (3), C_s je specifični kapacitet, m je masa materijala, v je brzina promjene potencijala, a $\Delta E = E_{\text{kon}} - E_{\text{poč}}$ razlika je potencijala unutar kojeg je polariziran materijal. Umnožak IE u jednadžbi (3) rezultat je integracije struje po potencijalu i označava površinu u cikličkom voltamogramu određenu $sI = I_{\text{anodna}} + I_{\text{katodna}}$ i ΔE .

Rezultati i rasprava

Elektrode pripravljene izravnim taloženjem uzoraka na podlogu

Na slici 1a prikazani su ciklički voltamogrami MnO₂ uzorka izravno istaloženog na Pt-podlogu (elektroda MnO₂). Dobiveni produkt tijekom kemijske sinteze izravno je istaložen također na podlozi od ugljikova platna, pri čemu je na obje podloge dobiven sličan elektrokemijski odziv. Mjerenja su provedena uz razne $E_{\text{poč}}$ u području potencijala od -0,5 do 0,0 V.



Slika 1 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrodu MnO₂ kod koje je uzorak izravno taložen na podlogu: a) nakon pripreme i b) nakon četiri ciklusa polarizacije uz razne početne potencijale u otopini NaCl $c = 0,5$ mol dm⁻³, $v = 50$ mV s⁻¹.

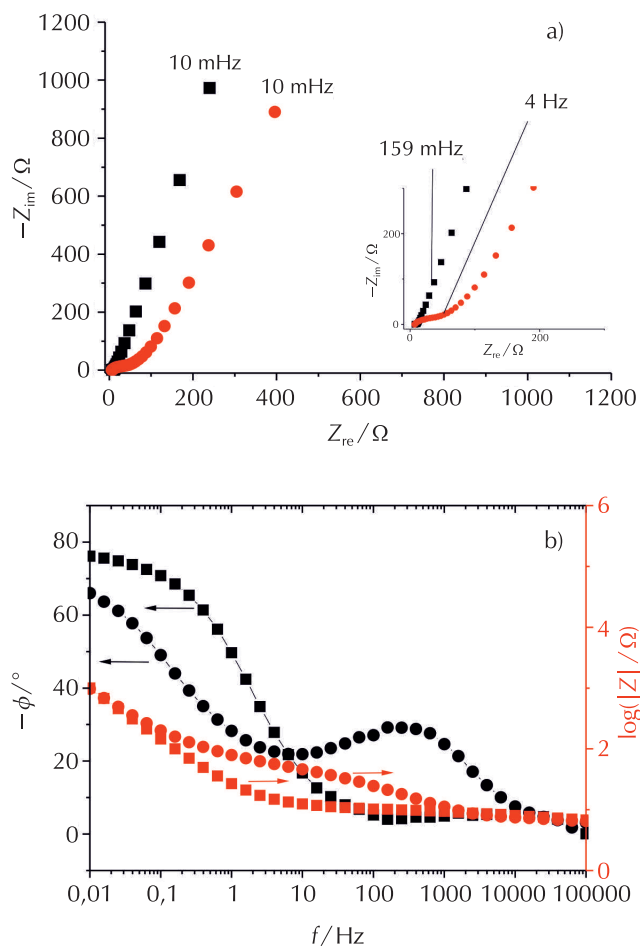
Fig. 1 – Cyclic voltammograms registered for MnO₂ electrode with sample directly precipitated on the support: a) after preparation, and b) after four cycles of polarisation at different starting potentials in NaCl solution $c = 0.5$ mol dm⁻³, $v = 50$ mV s⁻¹.

Tijekom mjerenja u granicama od 0,0 do 0,6 V dobivena je konstantna struja, što ukazuje na kontinuirano odvijanje elektrokemijske reakcije u ispitivanom području potencijala. Takav odziv karakteristika je pseudokapacitivnog ponašanja elektrode i odlika je materijala koji su kandidati za primjenu u superkondenzatorima. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodi može se opisati jednadžbom (1), a tijekom reakcije dolazi do kontinuiranog prijelaza između oksidacijskih stanja Mn³⁺ i Mn⁴⁺.^{6,32} U slučaju kad je elektroda polarizirana kod negativnijih potencijala ($E_{\text{poč}} < 0,0$ V), gubi se kapacitivno ponašanje elektrode. Pri tome se registrira anodni strujni vrh u području potencijala od -0,15 do -0,05 V te katodni strujnog vrha kod -0,3 V.

Utjecaj polarizacije kod negativnijih potencijala ($E_{\text{poč}} < 0,0$ V) na elektrodu MnO₂ prikazan je na slici 1b. Ciklički voltamogrami snimljeni su nakon četiri ciklusa polari-

zacije provedene s početnim potencijalima 0,0 V, -0,2 V, -0,3 V i -0,5 V, u granicama potencijala od 0,0 do 0,6 V. Ciklički voltamogrami na slici 1b pokazuju da se polarizacijom kod negativnijih potencijala vrijednosti struje, odnosno kapaciteti smanjuju i da struja više nije konstantna u području ispitivanih potencijala. Što je $E_{\text{poč}}$ negativniji, promjene u dobivenim odzivima su sve više izražene u odnosu na ciklički voltamogram MnO₂ prije polarizacije uz $E_{\text{poč}} < 0,0$ V. Ovim je utvrđeno da se polarizacijom kod potencijala negativnijih od 0,0 V javljaju ireverzibilne promjene koje narušavaju pseudokapacitivna svojstva elektrode MnO₂.

Da je došlo do promjene svojstava MnO₂ vidljivo je i iz impedancijskih spektara elektrode MnO₂ prije i nakon polarizacije kod negativnih potencijala (slika 2). Na slici 2a je Nyquistov prikaz impedancijskog spektra kao ovisnosti imaginarne komponente Z_{im} o realnoj komponenti Z_{re} impedancije Z , dok je na slici 2b Bodeov prikaz ovisnosti logaritma apsolutne veličine impedancije $|Z|$ i faznog kuta ϕ , o logaritmu frekvencije, f .

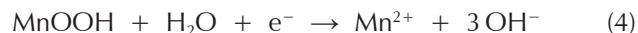


Slika 2 – Nyquistov a) i Bodeov b) prikaz impedancijskih spektara elektrode MnO₂ prije (■, ■) i nakon (●, ●) polarizacije kod -0,5 V. Impedancijski spektri snimani su u otopini NaCl $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ na istosmjernom potencijalu 0,4 V.

Fig. 2 – Nyquist a) and Bode b) presentation of impedance spectra for MnO₂ electrode before (■, ■) and after (●, ●) polarisation at -0.5 V. Impedance spectra were registered in NaCl solution $c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ at DC potential 0.4 V.

U području niskih frekvencija, impedancijski spektri prikazani na slici 2 pokazuju opće karakteristike neidealnih kapacitivnih odziva elektroda. Na slici 2a to se vidi kao "nagnute" kapacitivne linije, a na slici 2b kao veličine $\phi \approx -80^\circ$ odnosno -70° . Odstupanja od očekivane vertikalne kapacitivne linije u Nyquistovu prikazu, odnosno $\phi = -90^\circ$ u Bodeovu prikazu, ukazuju na neidealno kapacitivno ponašanje, što je najčešće posljedica nehomogenosti površine elektrode. Elektroda MnO₂ ispitana prije polarizacije kod -0.5 V pokazuje u području visokih i viših frekvencija $\phi \approx 0$ (slika 2b), što znači da u tom području prevladava odzivna komponenta otpora elektrolita. Nakon što je elektroda izložena polarizaciji kod -0.5 V u području viših frekvencija (1000 Hz – 100 Hz) javljaju se promjene. Naime, u tom području fazni kut $-\phi$ na slici 2b formira maksimum, što ukazuje na pojavu dodatne vremenske konstante, koja se obično opisuje paralelnom kombinacijom otpornika i kondenzatora.^{33,34} Na slici 2a ta se pojava vidi kao izražena polukružna ovisnost kod viših frekvencija impedancijskog spektra. Stoga se iz rezultata dobivenih ispitivanjem uzoraka prije i nakon polarizacije kod negativnih potencijala može zaključiti da polarizacijom elektrode kod negativnih potencijala postoji dodatni otpor zbog čega se usporava brzina procesa (1) te se narušavaju pseudokapacitivna svojstva materijala.

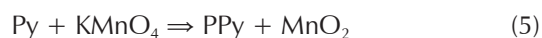
Iz prethodnih istraživanja poznato je da kod negativnih potencijala može doći do ireverzibilne reakcije redukcije MnOOH u Mn²⁺, koji se otapa (reakcija 4), te se na taj način smanjuje količina ispitivanog materijala.^{6,9}



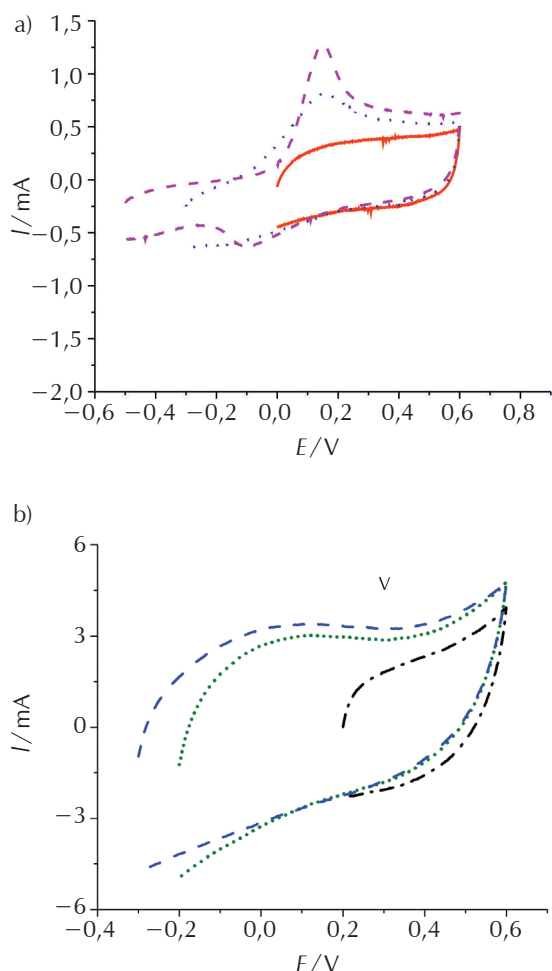
Suprotno tome, istraživanja u kojima je upotrijebljena elektrokemijska kvarcna kristalna nanovaga pokazala su da prilikom polarizacije kod negativnih potencijala dolazi do porasta mase elektrode. Takvo ponašanje je objašnjeno ugradnjom vode unutar strukture MnO₂, što je potvrđeno XPS-spektroskopijom.³⁵ Autori su predložili drugačiju redoks-reakciju koja se odvija umjesto reakcije (1) nakon što je unutar sloja ugrađena veća količina vode te zaključili da zbog promjene mehanizma reakcije dolazi do gubitka pseudokapacitivnih svojstava.

Iz rezultata dobivenih u ovom radu proizlazi da je ponašanje elektrode MnO₂ slično ponašanju opisanom u literaturi za elektrokemijski priređeni MnO₂³⁵ te da donja granica potencijala kod kojeg se elektroda može polarizirati bez odvijanja ireverzibilnih promjena uzrokovanih dodatnom hidratacijom iznosi 0,0 V. Dodatna hidratacija pri negativnim potencijalima³⁵ može dovesti do povećanja otpora u sustavu. Da je doista došlo do povećanja otpora uzorka ispitivanog u ovom radu, dokazano je primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Uzorak *Kompozit1* dobiven je oksidacijom Py s KMnO₄, pri čemu dolazi do polimerizacije Py u PPy te formiranja MnO₂ prema sljedećoj reakciji:



Dobiveni je produkt tijekom kemijske sinteze izravno istaložen na podlozi od Pt (elektroda *Kompozita1*) i ugljikova platna, pri čemu je na obje podloge dobiven sličan elektrokemijski odziv.



Slika 3 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode kod kojih je uzorak izravno taložen na podlogu: a) elektroda *Kompozita1* i b) elektroda *Kompozita2* uz razne početne potencijale u otopini NaCl $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 3 – Cyclic voltammograms registered for electrodes with sample directly precipitated on the support: a) *Composite1* electrode and b) *Composite2* electrode using different starting potentials in NaCl solution $c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 3a prikazani su odzivi elektrode *Kompozita1* odakle se mogu u području potencijala od 0,0 V do 0,6 V uočiti konstantne vrijednosti struje, dok su anodni i katodni strujni vrhovi zabilježeni prilikom polarizacije elektrode kod $E_{\text{poč}} < 0,0 \text{ V}$. Međutim, isto tako se uočava da su katodni strujni vrhovi slabije izraženi kod elektrode *Kompozita1* nego u slučaju elektrode MnO₂ (slika 1a). Uzevši u obzir činjenicu da se ireverzibilne promjene mogu povezati s hidratacijom MnO₂, zaključuje se da prisutnost PPy kod elektrode *Kompozita1* usporava neželjenu reakciju hidratacije kod negativnih potencijala.

Ciklički voltamogrami elektrode *Kompozita2* prikazani su na slici 3b. Uzorak *Kompozit2* pripremljen je tako da je prethodno formirani MnO₂ dispergirani u otopini Py u $c(\text{NaCl}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ te je upotrebom FeCl₃ provedena oksidacija Py (reakcija 6), čime je dobiven *Kompozit2*.



KMnO₄ je znatno jači oksidans u odnosu na FeCl₃, pa se upotrebom FeCl₃ kao oksidansa očekuje sporiji proces polimerizacije uslijed čega se može dobiti sloj PPy boljih svojstava. Ciklički voltamogrami na slici 3b pokazuju kapacitivne odzive elektrode *Kompozita2* u širokom području potencijala bez karakterističnih strujnih vrhova koji su zabilježeni kod elektrode MnO₂ i elektrode *Kompozita1* (slike 1a, slika 3a). Ovaj rezultat nas navodi na zaključak da je PPy kod elektrode *Kompozita2* u potpunosti spriječio ireverzibilne promjene u strukturi oksida tijekom polarizacije kod $E_{\text{poč}} < 0,0 \text{ V}$.

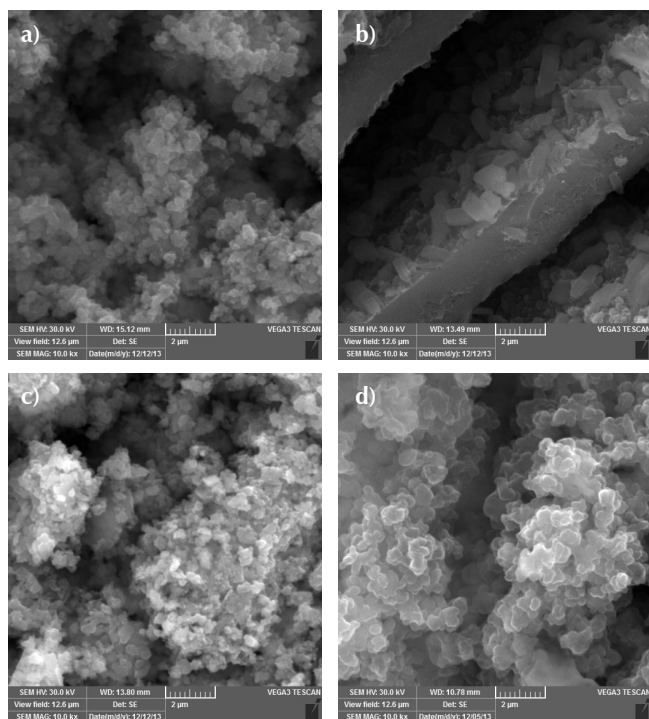
Povećanje stabilnosti oksida unutar šireg područja potencijala može doprinijeti povećanju gustoće energije uskladištene unutar superkondenzatora. Naime, prema jednadžbi (7):

$$W = \frac{1}{2} C_s U^2, \quad (7)$$

gdje je U napon, a C_s specifični kapacitet superkondenzatora koji je određen specifičnim kapacitetima dviju prisutnih elektroda, energija superkondenzatora ima linearnu ovisnost o C_s te kvadratnu ovisnost o U . Stoga će porast U značajnije utjecati na ukupnu uskladištenu energiju nego porast C_s , pa je od iznimnog interesa povećati područje potencijala unutar kojeg je aktivni materijal elektrode stabilan.

Iz prikaza morfologije uzoraka na slici 4, dobivenih uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa, SEM, može se vidjeti da je struktura uzorka *Kompozit2* (slika 4d) vrlo slična strukturi MnO₂ (slika 4a), s time da su čestice nešto veće kod *Kompozit2* (400 nm – 800 nm) nego kod MnO₂ uzorka (200 nm – 400 nm). Iz toga proizlazi da je PPy deponiran na površini MnO₂, što sprječava hidrataciju, odnosno interkalaciju vode u strukturu oksida prilikom polarizacije kod potencijala negativnijih od 0,0 V. Na taj se način potencijalno područje unutar kojeg je moguće polarizirati aktivni materijal povećava.

Morfološke karakteristike elektrode *Kompozita1* ukazuju da dolazi do formiranja dviju odvojenih faze. Jedna faza (faza II) (slika 4c) slična je strukturi MnO₂, dok je faza I (slika 4b) izrazito kompaktna, što nije poželjna osobina za materijale koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima. S obzirom na činjenicu da je faza II slična uzorku MnO₂, proizlazi da je faza I sastavljena od PPy iako ovako kompaktna morfologija nije tipična za PPy. Kod uzorka *Kompozit1* istodobno se odvija formiranje MnO₂ i PPy, pa je očekivana homogena struktura uzorka, no dobivene strukture elektrode *Kompozita1* navode na zaključak da MnO₂ i PPy rastu odvojeno. Posljedica toga je veća izloženost MnO₂ elektrolitu, pa su stoga dobiveni ireverzibilni strujni vrhovi koji nisu zabilježeni kod elektrode *Kompozita2* (slika 3).



Slika 4 – SEM snimci: a) MnO₂ uzorak, b) uzorak *Kompozit1* (faza I), c) uzorak *Kompozit1* (faza II), d) uzorak *Kompozit2*.

Fig. 4 – SEM for: a) MnO₂ sample, b) *Composite1* sample (phase I), c) *Composite1* sample (phase II), d) *Composite2* sample.

a) Elektrode pripravljene naknadnim nanošenjem uzorka na podlogu

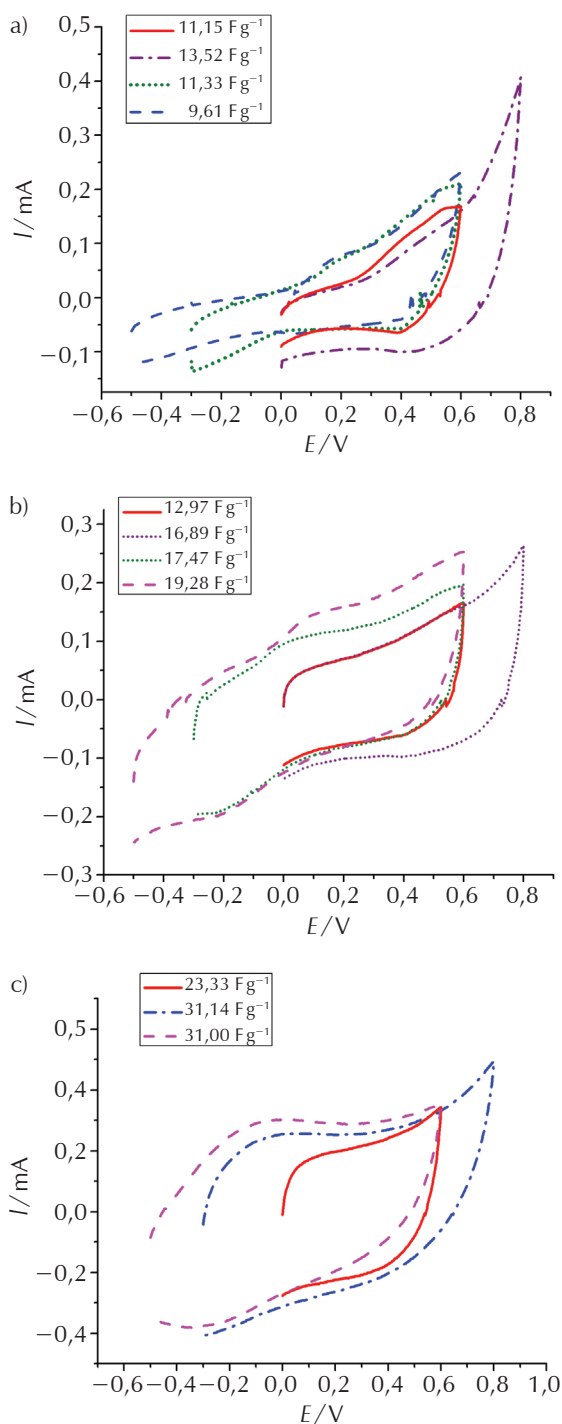
Slika 5a prikazuje cikličke voltamograme unutar raznih granica potencijala za elektrodu MnO₂ u kojoj je MnO₂ uzorak sintetiziran i naknadno nanosen na Pt- podlogu. U području potencijala od 0,0 V do 0,6 V dobiveno je lošije kapacitivno ponašanje, u usporedbi s elektrodom MnO₂ kod koje je uzorak izravno taložen na Pt-podlogu (slika 1a), odnosno struja nije konstantna već kontinuirano raste. Odziv naknadno nanosenog uzorka sličan je odzivu uzorka koji je dulje vrijeme polariziran kod negativnih potencijala.^{8,9} Odatle se može zaključiti da naknadno nanosen MnO₂ u svojoj strukturi uključuje veću količinu vode koja je interkalirana tijekom same sinteze. Lošija svojstva elektrode s naknadno nanosenim uzorkom u usporedbi s elektrodom s izravno taloženim MnO₂ mogu se objasniti činjenicom da je ovaj uzorak deblji, pa interkalirana voda značajnije utječe na otpor uzorka i na sam odziv. Stoga bi za dobar elektrokemijski odziv bilo neophodno dodatno zagrijavati priređeni uzorak radi uklanjanja interkalirane vode.^{8,9} Slično ponašanje je zabilježeno kad je elektroda MnO₂ polarizirana unutar šire granice potencijala odnosno uz $E_{\text{poc}} < 0,0$ V. Kod elektrode *Kompozit1* formirane naknadnim nanošenjem uzorka na Pt-podlogu, dobiveno je nešto bolje kapacitivno ponašanje u području potencijala od 0,0 do 0,6 V (slika 5b) u odnosu na elektrodu MnO₂. Struja registrirana u ispitivanom području potencijala pokazuje blagi porast što ukazuje na neidealno pseudokapacitivno ponašanje. Tijekom polarizacije kod $E_{\text{poc}} < 0,0$ V

registrirani su slabo izraženi strujni vrhovi i to tijekom katodne polarizacije kod oko $-0,2$ V, a tijekom anodne polarizacije kod oko 0,15 V. Dobiveni strujni vrhovi posljedica su ireverzibilnih promjena u strukturi MnO₂ koje su zapažene i kod izravno taloženih uzoraka (slika 3a). Činjenica da su registrirani strujni vrhovi, ukazuje na to da PPy ne prekrija u potpunosti MnO₂, odnosno ne zaustavlja proces hidratacije u potpunosti. Međutim, PPy, osim što smanjuje ireverzibilne promjene, povećava električnu vodljivost uzorka, pa je stoga kod elektrode *Kompozit1* ponašanje slično, bez obzira kako je sloj nanosen i kolika je njegova debljina.

Ciklički voltamogram zabilježen za elektrodu *Kompozit2* u kojoj je uzorak nanosen naknadno (slika 5c) gotovo je identičan cikličkom voltamogramu dobivenom za elektrodu *Kompozit2* u kojoj je uzorak izravno taložen (slika 3b). Dakle, u oba slučaja potpuno je spriječena hidratacija MnO₂ prilikom polarizacije kod negativnijih potencijala te nisu dobiveni ireverzibilni vrhovi.

U slučaju elektrode MnO₂ u kojoj je sloj naknadno nanosen pokazalo se da osim naknadne interkalacije vode na negativnim potencijalima prilikom same sinteze ugrađuje se jedan dio vode u sloj, što značajno utječe na elektrokemijski odziv debljih slojeva (slika 5a). S obzirom na to da je uzorak MnO₂ koji je upotrijebljen za pripremu elektrode MnO₂ također upotrijebljen u pripremi uzorka *Kompozit2*, moglo bi se očekivati da elektroda *Kompozit2* pokazuje lošiju reverzibilnost kad je sloj naknadno nanosen. Međutim, prisustvo PPy na česticama MnO₂ osigurava dobru električnu vodljivost zbog čega voda interkalirana tijekom sinteze ne igra značajnu ulogu kod ukupne električne vodljivosti uzorka. Da je PPy doista istaložen na česticama MnO₂, dokazano je ispitivanjem morfoloških karakteristika uzorka (slika 4). Dobiveni rezultati također pokazuju da aktivni ugljen koji je upotrijebljen prilikom pripreme elektrode *Kompozit2* ne osigurava onakav stupanj električne vodljivosti među česticama MnO₂ kakav se može postići sintezom PPy na površini oksida. Iz dobivenih rezultata (slika 5c) također se može zaključiti da elektroda *Kompozit2* u odnosu na ostale slojeve pokazuje najbolje kapacitivno ponašanje u širokom području potencijala, što će imati značajni doprinos povećanju količine energije uskladištene u superkondenzatoru. Na slici 5 uočava se da vrijednost specifičnog kapaciteta varira unutar raznih granica potencijala tako da je u slučaju *Kompozit2* uz početni potencijal $-0,5$ V dobiven veći specifični kapacitet ($31,00 \text{ F g}^{-1}$) u odnosu na početni potencijal 0,0 V ($23,3 \text{ F g}^{-1}$). To ponašanje posljedica je činjenice da struja nije u potpunosti konstantna po potencijalu tako da kapacitet varira ovisno o području potencijala unutar kojeg se provodi polarizacija.

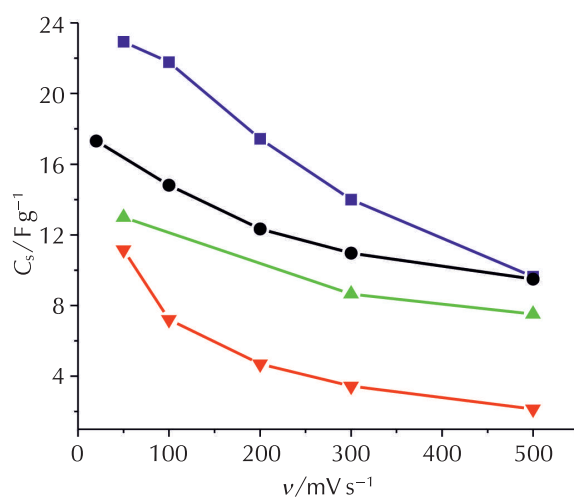
Za sve priređene uzorke, vrijednosti C_s smanjuju se s porastom brzine promjene potencijala, v , jer se pri većim v manji dio aktivnog materijala uspijeva iskoristiti (slika 6). Naime, pseudokapacitivna reakcija koja se odvija kod MnO₂ (1) te kod Ppy (2) uključuje sporu interkalaciju/deinterkalaciju ionskih vrsta, pa će kod većih v difuzija iona biti ograničena na površinski sloj aktivnog materijala zbog čega će se iskoristiti manji dio materijala. Isto tako sa slike se uočava da su promjene C_s najveće za elektrodu MnO₂ kod koje je uzorak naknadno nanosen na podlogu.



Slika 5 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za elektrode kod kojih su uzorci naknadno nanoseni na Pt-podlogu: a) elektroda MnO₂, b) elektroda Kompozita1, i c) elektroda Kompozita2, uz razne početne potencijale u otopini NaCl $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Za svaki ciklički voltamogram unutar slike naznačena je vrijednost specifičnog kapaciteta.

Fig. 5 – Cyclic voltammograms registered for electrodes with samples subsequently applied on Pt-support: a) MnO₂ electrode, b) Composite1 electrode, and c) Composite2 electrode, using different starting potentials in NaCl solution $c = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. For each cyclic voltammogram specific capacitance value is indicated in the figure.

Uspoređujući vrijednosti specifičnog kapaciteta C_s elektroda MnO₂ koje su dobivene izravnim taloženjem ($18,0 \text{ F g}^{-1}$) i naknadnim nanošenjem na Pt-podlogu ($11,2 \text{ F g}^{-1}$), uočava se da su veće vrijednosti C_s dobivene u slučaju izravno taloženog uzorka, što je u suglasnosti sa zapažanjima vezanim uz ponašanje u cikličkoj voltometriji. Dobivene vrijednosti C_s nisu visoke u usporedbi s podacima iz literature. Razlog tome može biti činjenica da su u ovom radu slojevi priređeni u prisutnosti klorida, dok su u većini slučajeva priređeni u prisutnosti sulfata.^{8,35} Na vrijednosti C_s može utjecati i to što uzorci nisu nakon pripreme termički tretirani čime bi se uklonio dio vode iz oksida te poboljšala električna vodljivost i na taj način povećale vrijednosti C_s .³⁶ U slučaju elektrode Kompozita1 vrijednost C_s od $12,97 \text{ F g}^{-1}$ veća je od $11,15 \text{ F g}^{-1}$ dobivene za uzorak MnO₂, dok su najveće vrijednosti C_s od $23,3 \text{ F g}^{-1}$ dobivene za elektrodu Kompozita2, što je posljedica dobre vodljivosti uzorka koju je osigurao jednoliko raspoređen PPy.



Slika 6 – Vrijednosti specifičnih kapaciteta C_s dobivene iz cikličkih voltamograma ($E_{\text{poč}} = 0,0 \text{ V}$, $E_{\text{kon}} = 0,6 \text{ V}$) kod različitih brzina promjene potencijala v za elektrode kod kojih su uzorci naknadno nanoseni na Pt-podlogu (elektroda MnO₂ (-▼-), elektroda Kompozita1 (-●-), elektroda Kompozita2 (-■-)) te za elektrodu MnO₂ u kojoj je uzorak izravno taložen na Pt-podlozi (-▲-).

Fig. 6 – Specific capacitance C_s values obtained from cyclic voltammograms ($E_{\text{poč}} = 0,0 \text{ V}$, $E_{\text{kon}} = 0,6 \text{ V}$) at different scan rates v for electrodes with samples deposited subsequently on Pt-support (MnO₂ electrode (-▼-), Composite1 electrode (-●-), Composite2 electrode (-■-)) and MnO₂ electrode with sample directly precipitated at Pt-support (-▲-).

Zaključak

U ovom radu je pokazano da je moguće istaložiti kemijski priređeni uzorak MnO₂ te uzorke kompozita MnO₂/polipirrol (Kompozit1, Kompozit2) izravno tijekom sinteze na podlogu od Pt ili ugljikovog platna, čime je olakšano elektrokemijsko ispitivanje dobivenog materijala. Kemijski priređeni MnO₂ u svojoj strukturi sadrži vodu koja smanjuje električnu vodljivost materijala te narušava njegova pseudokapacitivna svojstva. Utjecaj vode na odziv sloja ovisit

će o debljini samog sloja. Tako elektrode MnO₂ dobivene izravnim taloženjem i kod kojih je aktivni uzorak tanji pokazuje bolja pseudokapacitivna svojstva od elektroda s naknadno nanesenim uzorkom, koji je deblji. Polarizacijom elektrode MnO₂ u području negativnih potencijala odvija se reakcija koja dovodi do ireverzibilnih promjena u strukturi MnO₂, a najvjerojatnije je povezana s ugradnjom dodatne količine vode u materijal.

Pokazano je da kod elektroda *Kompozita1* i *Kompozita2* prisustvo PPy sprječava hidrataciju MnO₂ kod $E_{\text{poč}} < 0,0$ V te poboljšava električnu vodljivost uzorka, zbog čega su u prisutnosti PPy dobivena bolja pseudokapacitivna svojstva. S obzirom na to da PPy povećava stabilnost MnO₂ u području potencijala negativnijih od 0,0 V upotrebom tih kompozita moguće je proširiti područje potencijala polarizacije, odnosno napon superkondenzatora, što može značajno doprinijeti povećanju količine uskladištene energije. Kod elektrode *Kompozita1* utjecaj PPy je manje izražen u usporedbi s elektrodom *Kompozita2*, što je posljedica loše prekrivenosti MnO₂ s PPy. U slučaju elektrode *Kompozita2*, PPy raste na površini čestica MnO₂ te je njegov utjecaj značajan. Stoga se može zaključiti da najbolja svojstva za primjenu kod superkondenzatora ima elektroda *Kompozita2* kod koje je i zabilježena najveća vrijednost specifičnog kapaciteta od 31 F g⁻¹.

ZAHVALA / ACKNOWLEDGEMENT

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekata "Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila" (109 004) financiranom od strane Nacionalne zaklade za znanost, visoko školstvo i tehnološki razvoj RH.

Autori se zahvaljuju mag. ing. cheming. Zani Hajdari za pomoć pri izradi SEM snimaka te prof. dr. sc. Zoranu Mandiću i dr. sc. Suzani Sopčić za diskusiju tijekom izrade ovog rada.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

c	– množinska koncentracija, mol dm ⁻³ – amount of substance concentration, mol dm ⁻³
C	– kapacitet – capacitance
C_s	– specifični kapacitet elektrode, F g ⁻¹ – specific capacitance, F g ⁻¹
C_S	– specifični kapacitet superkondenzatora, F g ⁻¹ – specific capacitance of supercapacitor, F g ⁻¹
E	– elektrodni potencijal, V – electrode potential, V
E_{kon}	– konačni potencijal u cikličkoj voltametriji, V – switching potential in cyclic voltammetry, V
$E_{\text{poč}}$	– početni potencijal u cikličkoj voltametriji, V – starting potential in cyclic voltammetry, V
f	– frekvencija, Hz – frequency, Hz

I	– električna struja, A – electric current, A
m	– masa, g – mass, g
PPy	– polipirol – polypyrrole
Py	– pirol – pyrrole
Q	– električni naboj, C – electric charge, C
SEM	– pretražna elektronska mikroskopija – scanning electron microscopy
U	– napon superkondenzatora, V – supercapacitor electric tension, V
W	– energija, J – energy, J
XPS	– rendgenska fotoelektronska spektroskopija – X-ray photoelectron spectroscopy
Z	– impedancija, Ω – impedance, Ω
Z_{im}	– imaginarna komponenta impedancije, Ω – imaginary component of impedance, Ω
Z_{re}	– realna komponenta impedancije, Ω – real component of impedance, Ω
v	– brzina promjene potencijala, V s ⁻¹ – scan rate, V s ⁻¹
ϕ	– fazni kut, ° – phase angle, °

Literatura

References

1. C. D. Lokhande, D. P. Dubal, O.-S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, *Curr. Appl. Phys.* **11** (2011) 255–270, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.001>.
2. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors*, Plenum Publishers, New York, 1999., doi: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>.
3. P. Kurzweil, *Electrochemical capacitors*, u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand and B. Scrosati J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Vol. 1, Elsevier, 2009., str. 607–633 (Electrochemical Double-Layer Capacitors), str. 634–648 (Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials), str. 665–678 (Electrochemical Metal Oxides Capacitors Electrochemical encyclopedia), str. 679–684 (Electrochemical Polymer Capacitors).
4. J. R. Miller, *Electrochemical capacitors*, u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand and B. Scrosati J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Vol. 1, Elsevier, 2009., str. 587–599.
5. I. H. Kim, K. B. Kim, *Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications*, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A383–A389, doi: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2147406>.
6. D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long, Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49–52.
7. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, D. Belanger, Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171–A2180, doi: <http://>

- dx.doi.org/10.1149/1.2352197.
8. S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 4406-4417, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp7108785>.
 9. T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Belanger, P. Simon, Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources* **173** (2007) 633-641, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.074>.
 10. P. Staiti, F. Lufrano, Investigation of polymer electrolyte hybrid supercapacitor based on manganese oxide-carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 7436-7442, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.021>.
 11. H. Wang, C. Peng, F. Peng, H. Yu, J. Yang, Facile synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitors, *Mater. Sci. Eng. B*, **176** (2011) 1073-1078, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.043>.
 12. Y. Xiao, Q. Zhang, J. Yan, T. Wei, Z. Fan, F. Wei, Compressible aligned carbon nanotube/MnO₂ as high-rate electrode materials for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* **684** (2012) 32-37, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.024>.
 13. Y.-P. Lin, C.-B. Tsai, W.-H. Ho, N.-L. Wu, Comparative study on nanostructured MnO₂/carbon composites synthesized by spontaneous reduction for supercapacitor application, *Mater. Chem. Phys.* **130** (2011) 367-372, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.050>.
 14. V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials, *Mater. Chem. Phys.* **8** (2006) 827-832, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.027>.
 15. J. M. Ko, K. M. Kim, Electrochemical properties of MnO₂/activated carbon nanotube composite as an electrode material for supercapacitor, *Mater. Chem. Phys.* **114** (2009) 837-841, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.047>.
 16. Y.-P. Lin, C.-B. Tsai, W.-H. Ho, N.-L. Wu, Comparative study on nanostructured MnO₂/carbon composites synthesized by spontaneous reduction for supercapacitor application, *Mater. Chem. Phys.* **130** (2011) 367-372, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.050>.
 17. Y. Liu, D. Yan, R. Zhuo, S. Li, Z. Wu, J. Wang, P. Ren, P. Yan, Z. Geng, Design, hydrothermal synthesis and electrochemical properties of porous birnessite-type manganese dioxide nanosheets on graphene as a hybrid material for supercapacitors, *J. Power Sources* **242** (2013) 78-85, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.062>.
 18. G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, Y. Cui, Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors, *Nano Energy* **2** (2013) 213-234, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>.
 19. Q. Lu, Y. Zhou, Synthesis of mesoporous polythiophene/MnO₂ nanocomposite and its enhanced pseudocapacitive properties, *J. Power Sources* **196** (2011) 4088-4094, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.059>.
 20. J. Li, L. Cui, X. Zhang, Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO₂/PPy composite for electrochemical capacitor, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 4339-4343, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.028>.
 21. R. K. Sharma, A. C. Rastogi, S. B. Desu, Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta* **53** (2010) 7690-7695, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.028>.
 22. Z. H. Dong, Y. L. Wei, W. Shi, G. A. Zhang, Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes, *Mater. Chem. Phys.* **131** (2011) 529-534, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.016>.
 23. J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, MnO₂/polypyrrole nanotubular composites: reactive template synthesis, characterization and application as superior electrode materials for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta* **130** (2014) 642-649, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.082>.
 24. A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghib, C.M. Julien, Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor, *J. Power Sources* **240** (2013) 267-272, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.013>.
 25. M. Huang, Y. X. Zhang, F. Li, L. L. Zhang, R. S. Ruoff, Z. Y. Wen, Q. Liu, Self-Assembly of Mesoporous Nanotubes Assembled from Interwoven Ultrathin Birnessite-type MnO₂ Nanosheets for Asymmetric Supercapacitors, *J. Power Sources* **241** (2013) 359-366, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/srep03878>.
 26. S. R. Sivakumar, J. M. Ko, D. Y. Kim, B. C. Kim, G. G. Wallace, Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7377-7385, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.023>.
 27. M. Jin, G. Han, Y. Chang, H. Zhao, H. Zhang, Flexible electrodes based on polypyrrole/manganese dioxide/polypyrrole fibrous membrane composite for supercapacitor, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 9838-9845, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.079>.
 28. P. Lv, Y. Y. Feng, Y. Li, W. Feng, Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for super-capacitors, *J. Power Sources* **220** (2012) 160-168, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.073>.
 29. S. Grover, S. Shekhar, R. K. Sharma, G. Singh, Multiwalled carbon nanotube supported polypyrrole manganese oxide composite supercapacitor electrode: Role of manganese oxide dispersion in performance evolution, *Electrochim. Acta* **116** (2014) 137-145, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.173>.
 30. R. K. Sharma, A. Karakoti, S. Seal, L. Zhai, Multiwall carbon nanotube-poly(4-styrenesulfonic acid) supported polypyrrole/manganese oxide nano-composites for high performance electrochemical electrodes, *J. Power Sources* **195** (2010) 1256-1262, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.093>.
 31. Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, Design and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes, *Nano Lett.* **10** (2010) 2727-2733, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/nl101723g>.
 32. V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 20207-20214, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0543330>.
 33. K. Magdić, V. Horvat Radošević, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem. Ind.* **62** (2013) 81-91.
 34. M. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy*, A John Wiley & Sons, New Jersey, 2008., doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470381588>.

35. S. Sopčić, R. Peter, M. Petravić, Z. Mandić, New insights into the mechanism of pseudocapacitance deterioration in electrodeposited MnO₂ under negative potentials, *J. Power Sources* **240** (2013) 252–257, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.008>.
36. W. Domowski, T. Egami, K. E. Swider-Lynos, C. T. Love, D. R. Rolins, Local Atomic Structure and Conduction Mechanism of Nanocrystalline Hydrated RuO₂ from X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 12677–12683, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp026228l>.

EXTENDED ABSTRACT

Characterisation of Pseudocapacitive Properties of Chemically Prepared MnO₂ and MnO₂/Polypyrrole Composite

*Nedjeljko Šešelj, Denis Sačar, and Marijana Kraljić Roković**

This article describes the synthesis of MnO₂ and MnO₂/polypyrrole composites. *Composite1* was prepared by chemical reaction of pyrrole and potassium permanganate resulting in a product composed of polypyrrole and MnO₂. *Composite2* was prepared by pyrrole polymerisation in the presence of MnO₂, using FeCl₃ as oxidant. In order to carry out the electrochemical experiments the samples were: 1) directly precipitated during the synthesis on Pt or carbon cloth supports, and 2) synthesized and subsequently applied on Pt support with the addition of binder and activated carbon, resulting in MnO₂ electrode, *Composite1* electrode and *Composite2* electrode. It has been shown that it is possible to precipitate the sample directly at Pt or carbon cloth support during the chemical synthesis, thus providing a fast and easy procedure of material characterisation. The pseudocapacitive properties of the samples were determined in NaCl solution (concentration 0.5 mol dm⁻³) using the cyclic voltammetry method. Good pseudocapacitive properties were obtained within the potential window from 0 V to 0.6 V vs. saturated calomel electrode for all tested electrodes. The characteristic of good capacitive response is constant current in a wide potential range. However, during polarisation at potentials more negative than 0.0 V, structural changes and the loss of pseudocapacitive properties occur for MnO₂ and *Composite1* electrodes in contrast to *Composite2*, which was stable throughout the potential window. Structural changes and the loss of pseudocapacitive properties are evident from irreversible current peaks in the cyclic voltammogram. The MnO₂ sample was additionally tested by means of electrochemical impedance spectroscopy and it was found that for the electrode polarized at potential more negative than 0.0 V the resistance increased and the pseudocapacitive Mn⁴⁺/Mn³⁺ redox reaction rate slowed down. This phenomenon was explained by water intercalation within the material during polarisation at potentials < 0.0 V. In the case of *Composite2* electrode, it seems that polypyrrole provided stability of MnO₂ within the wide potential window, which resulted in good capacitive response. Furthermore, from the morphological properties of the samples, it was established that *Composite1* contained two separate phases, which was ascribed to the independent growth of MnO₂ and polypyrrole, while *Composite2* was homogeneous and the MnO₂ particles were uniformly covered by polypyrrole layer that enabled stability of *Composite2* electrode. The MnO₂ electrode with the sample subsequently applied on the support showed different behaviour compared to MnO₂ electrode with the sample directly precipitated on the support. This was the consequence of higher resistance caused by higher thickness of the sample subsequently applied on the support. Due to the higher resistance, typical reversible capacitive behaviour was not registered. However, better response was obtained for *Composite2* electrode with the sample subsequently applied on the support because of the presence of polypyrrole that improved conductivity of the material. For the same reason, the highest value of specific capacitance has been registered for the *Composite2* electrode (23 F g⁻¹ – 31 F g⁻¹).

Keywords

Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, supercapacitor

Laboratory of Electrochemistry
Faculty of Chemical Engineering and Technology
University of Zagreb
Marulićev trg 19
10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper
Received February 6, 2015
Accepted April 15, 2015