

УДК 621.382.032.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

© 2023 г. И. Ю. Богущ¹, *, Н. К. Плуготаренко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Таганрог, Россия

*E-mail: inlys@sfsedu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Кремний-углеродные пленки нелегированные и легированные марганцем и никелем были исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряд/разряда и импедансной спектроскопии. Определенно, что процесс хранения заряда в кремний-углеродных пленках носит преимущественно емкостный характер. Наилучшее сохранение удельной емкости наблюдается у образцов электродов, содержащих никель.

DOI: 10.31857/S0367676523701442, EDN: VLQSVY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребность в энергии для транспортных средств и портативных электронных устройств требуют подготовки улучшенных систем накопления энергии, которые могут поддерживать высокую плотность энергии и мощности [1–6]. В частности, в качестве таких устройств могут выступать суперконденсаторы, которые получили особое внимание среди других энергетических устройств из-за их способности к накоплению более высокой удельной мощности и длительного циклического срока службы. Плотность энергии и мощности суперконденсаторов могут быть увеличены за счет увеличения емкости. В первую очередь это может быть установлено путем использования электродов с высокой емкостью. Популярные электродные материалы для суперконденсаторов включают углеродные материалы, проводящие полимеры и оксиды переходных металлов [7–9].

Среди углеродных материалов, в качестве потенциального материала для электродов суперконденсаторов следует выделить кремний-углеродные пленки (КУП). Кремний-углеродные пленки обладают рядом уникальных: термическая стабильности (не менее 300°C), твердость, низкий коэффициент трения, химическая инертность, большая ширина запрещенной зоны [10]. Так же электроды на основе кремний-углеродных пленок могут обеспечить более высокую емкость

за счет быстрой и обратимой окислительно-восстановительной реакции [11].

Целью данной работы было исследование влияния легирующей добавки на функциональные характеристики (емкость, стабильность, скорость заряда/разряда), и импедансные характеристики, а также изучение механизмов хранения заряда электродов суперконденсаторов на основе КУП.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез кремний-углеродных пленок проводили на установке, описанной в работе [12], с использования источника высокого напряжения (600 В). В качестве подложки использовали медную фольгу размером 28 × 12 × 0.5 мм. Осаждение кремний-углеродных пленок производилось из смеси гексаметилдисилазана (ГМДС) и метанола в соотношении 1 : 9 в течение 30 мин при напряжении 180 В. Получение металл-содержащих кремний-углеродных пленок проводили в две стадии: 1) на первой стадии проходило осаждение кремний-углеродных пленок без легирования атомами металлов; 2) на второй стадии в раствор вводили солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0.05 мас. % и осаждали в течение 5 мин при потенциале 40–60 В.

Электрохимические характеристики измеряли в трех электродной системе, где коммерческий электрод Ag/AgCl (3M KCl) использовался в качестве электрода сравнения, а углеродный электрод

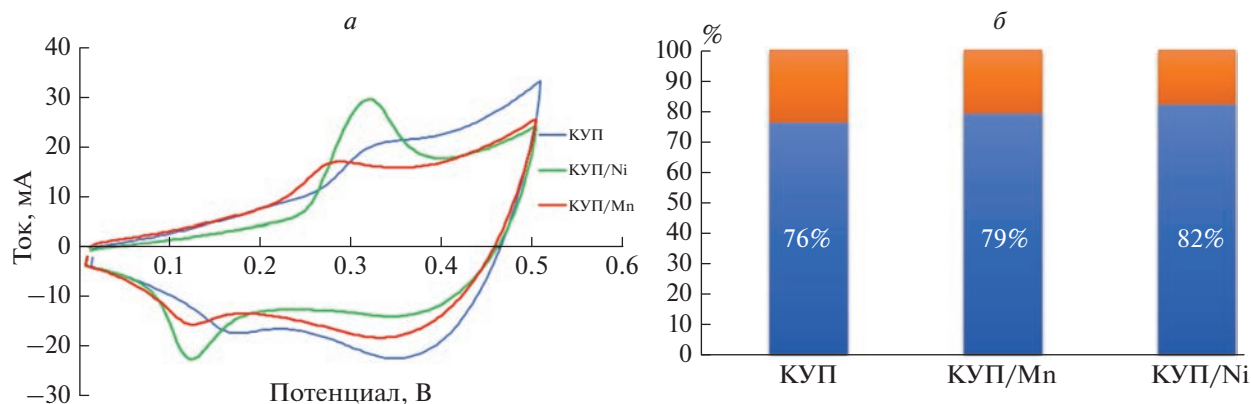


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (а); соотношение вкладов в механизм хранения заряда: диффузионный (оранжевый) и емкостной (синий) (б) для электродов суперконденсаторов при 100 мВ/с.

использовался в качестве противоэлектрода. Измерение проводены с использованием потенциостата/гальваностата Ellins P-45X при комнатной температуре в растворе 8 М NaOH.

Характеристики кремний-углеродных пленок были получены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости сканирования 20–100 мВ/с, гальваностатического заряда-разряда при плотности тока 430–860 мА/г и электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0.01 Гц до 50 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклический вольтамперометрический анализ проводили при скорости сканирования 20–100 мВ/с в диапазоне потенциалов 0–0.5 В. Кривые ЦВА демонстрировали типичные псевдоемкостные характеристики, как показано на рис. 1а. Для всех образцов наблюдается набор окислительно-восстановительных пиков в результате обратимой окислительно-восстановительной реакции, которая происходит на поверхности электродных материалов. Из рис. 1а видно, что высота пика увеличивается при введении металлов в пленку. Наибольший ток отклика на окислительно-восстановительные пики наблюдался в КУП легированной никелем. Так же с увеличением скорости сканирования наблюдалось увеличение интенсивности и площади окислительно-восстановительных пиков. Кроме того, значения пика окисления и пика восстановления сместились на более высокие и более низкие соответственно. Это указывает на то, что псевдоемкостное поведение становится более очевидным с увеличением скорости сканирования, особенно при скорости сканирования 100 мВ/с.

Чтобы объяснить механизмы хранения заряда в КУП был исследован вклад псевдоемкости [13–15]. Для этого были рассмотрены следующие

три механизма накопления заряда: 1) фарадеевские вклады контролируемой диффузией, 2) фарадеевский вклад, связанный с внешним эффектом псевдонапряженности и 3) не фарадеевский вклад, связанный с эффектом двойного электрического слоя. Фарадеевский и не фарадеевский механизмы могут быть количественно проанализированы на основе измерений ЦВА с использованием следующей формулы:

$$i(v) = av^b, \quad (1)$$

где i – ток (мА), a и b – регулируемые константы, а v – скорость сканирования (мВ/с). Коэффициент b может быть определен по наклону $\lg i$ против $\lg v$. Если значение $b = 0.5$ это означает, что в кинетике накопления заряда в основном доминируют фарадеевские процессы, контролируемые диффузией; в противном случае, если оно приближается к 1, то это указывает на то, что процесс хранения заряда носит емкостный характер. Полученное значение b вычисляется для обоих пиков, таким образом для катодного пика значения варьировались от 0.8–0.95 для анодного пика от 0.77–0.9. Приведенные выше полученные значения b демонстрируют, что в электрохимической реакции доминирует процесс хранения заряда с емкостным управлением, в то время как диффузионное управление незначительно. Таким образом, отклик на ток при любом фиксированном потенциале может быть описан как сумма эффекта псевдоемкости и поведения, контролируемого диффузией:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}. \quad (2)$$

Соотношение вклада, контролируемого диффузией ($k_2 v^{1/2}$), и вклада, контролируемого поверхностью, емкостного ($k_1 v$), может быть рассчитано путем определения констант k_1 и k_2 . На рис. 1б показан емкостный вклад электродов

КУП (76%), КУП/Mn (79%) и КУП/Ni (82%) при скорости сканирования 100 мВ/с. Этот повышенный емкостный вклад в основном обусловлен морфологией КУП и его пористостью [16].

Чтобы глубже понять кинетику электрода, были выполнены исследования электрохимической импедансной спектроскопии. Годографы импеданса для образцов электродов приведены на рис. 2. Графики показывают преимущественно линейный тренд в высокочастотной области и низкочастотной области. Низкочастотная часть графиков Найквиста показывает отклонение от вертикальной линии под углом 45° , что является результатом неидеального емкостного поведения [17] из-за пористости пленок, а также это указывает на наличие емкостного отклика в пленках и диффузии ионов [18].

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates. Полученная эквивалентная схема представлена на рис. 2. Пересечение импеданса с действительной осью в высокочастотной области соответствует значению сопротивления элемента $R1$ (сопротивление границы раздела электролит/электрод), далее последовательно соединен элемент CPE1 — емкость двойного электрического слоя и параллельно к нему присоединен элемент $R2$ — отвечающий за сопротивление переноса заряда и элемент Wo — отображает низкочастотный линейный участок элемента Варбурга, который характеризует диффузионное сопротивление. Численные результаты моделирования представлены в табл. 1.

По результатам моделирования, наблюдались заметные изменения сопротивления переноса заряда при легировании марганцем (сопротивление элемента $R2$ составляет 4.09 Ом), что в 3 раза больше, чем для КУП и КУП/Ni. Меньшие значения сопротивлений $R1$ и $R2$ для КУП и КУП/Ni указывает на быстрый перенос ионов в электролите и диффузию на поверхности электрода [19]. Аппроксимация экспериментальных данных и определение параметров выбранных электрических схем производились при минимальном отклонении спектра модели и спектра экспериментальных данных.

Результаты исследований методом гальваностатического заряд/разряда представлены на

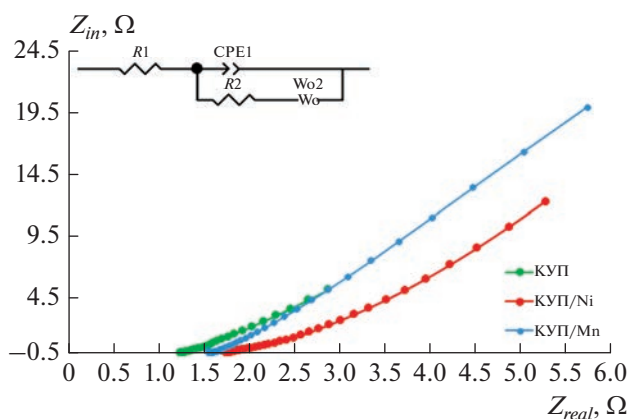


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса.

рис. 3. Общее время заряд/разряда образцов при плотности тока 430 мА/г составило 70, 55 и 60 с для КУП, КУП/Mn и КУП/Ni соответственно. Более того, было замечено, что время разряда изменяется обратно пропорционально величине плотности тока, как показано на рис. 3а–3в. Это может быть связано с тем, что при меньшей плотности тока ионы электролитов приобретают достаточное время для доступа к активному материалу. Следовательно, ионы могут сталкиваться с меньшим сопротивлением при меньшем возбуждении ионов и наоборот.

Расчет удельных емкостей кремний-углеродных пленок был выполнен с использованием заряд/разрядных характеристик. Удельные емкости для образца КУП оцениваются как 231, 224, 218, 210 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока 430–860 мА/г. Рассчитанные значения емкости для образца КУП/Mn 205, 201, 197, 193 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при соответствующих значениях плотности тока. Для КУП/Ni удельная емкость составила, 215, 210, 205, 195 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$. Более высокие значения емкости соответствуют высокому значению электропроводности наряду с большей пористостью [16, 20, 21]. Так же, из рис. 3 можно увидеть, что кремний-углеродные пленки демонстрируют две тенденции заряда/разряда: 1) нелинейность, что подтверждает их псевдоемкостную природу и 2) разряд двойного электрического слоя, который формируется на поверхности материала при заряде.

Таблица 1. Расчетные параметры для эквивалентных схем

Тип кремний-углеродной пленки	Сопротивление $R1$, Ом	Емкость CPE, Φ	Сопротивление $R2$, Ом	Сопротивление Wo , Ом	Емкость Wo , Φ
КУП	1.24	0.015	1.21	0.15	0.0013
КУП/Mn	1.74	0.017	4.09	48.7	1.0770
КУП/Ni	1.57	0.015	1.78	22.63	0.0130

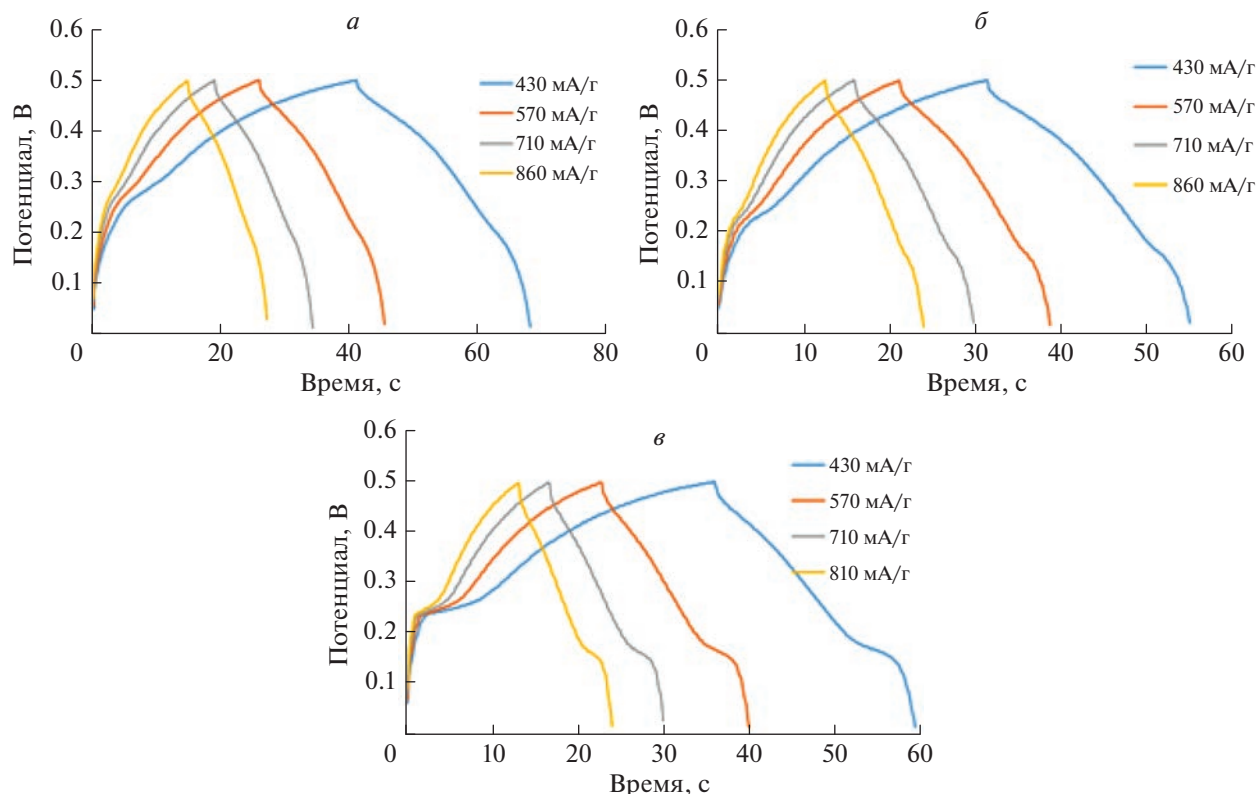


Рис. 3. Кривые заряд/разряда при различных значениях плотности тока для электродов КУП (а); КУП/Mn (б); КУП/Ni (в); циклическая стабильность при 860 мА/г.

Исследование циклической стабильности проходило в течении 450 циклов заряда–разряда при плотности тока 860 мА/г. Как видно из рис. 3г наименьший разброс значений демонстрирует образец КУП/Ni. Сохранение удельной емкости для никельсодержащего образца составило 99%. Для КУП сохранение удельной емкости составило 97%, в то время как для образца, легированного марганцем, удельная емкость после 450 циклов заряд/разряда увеличилась на 2% по сравнению с начальным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремний-углеродные пленки были синтезированы электрохимическим методом из гексаметилдисилазана и метанола, а также в присутствии солей марганца и никеля. В результате исследований электродов суперконденсаторов на их основе методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд/разряда определено, что кремний-углеродные пленки обладают псевдоемкостными свойствами. Было установлено, что механизм накопления заряда в кремний-углеродных пленках в основном связан с окислительно-восстановительными реакциями и вклад, контролируемый диффузией в общей емкости

незначителен. Наибольший емкостный вклад наблюдался в КУП/Ni и составил 82%.

Моделирование годографов импеданса методом эквивалентных схем показало, что все типы электродов описываются одной электрической схемой и обладают неидеальным емкостным поведением. Наиболее быстрый перенос ионов в электролите обнаружен в электродах на основе КУП и КУП/Ni.

Дальнейшие исследования стабильности кремний-углеродных материалов показало, что наилучшее сохранение удельной емкости в никель-содержащих образцах, поскольку сохранение емкости после 450 циклов составило 99%.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (“Приоритет 2030”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarascon J.M., Armand M. // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
2. Nishide H., Oyaizu K. // Science. 2008. V. 319. P. 737.
3. Rogers J.A., Someya T., Huang Y. // Science. 2008. V. 327. P. 1603.

4. *Lipomi D.J., Bao Z.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 3314.
5. *Hussain I.M., Khalil A.M.R., Hussain F.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. Art. No. 2001026.
6. *Khan S.U.D., Almutairi Z.A., Al-Zaid O.S.* // *Appl. Phys.* 2020. V. 20. P. 582.
7. *Jintao Z., Zhenhai X., Liming D.* // *Sci. Advances.* 2015. V. 1. Art. No. e1500564.
8. *Wu Z., Sun Y., Yuan-Zhi T.Y., Yang S. et al.* // *Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 19532.
9. *Shakoor A., Rizvi T.Z., Sulaiman M. et al.* // *Sci. Mater. Electron.* 2010. V. 21. P. 603.
10. *Barbieri O., Hahn M., Foelske A., Kotz R.J.* // *Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. Art. No. A2049.
11. *Hu C.C., Chen C.W., Chang H.K.J.* // *Electrochem. Soc.* 2014. V. 151. Art. No. A281.
12. *Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1124. Art. No. 081043.
13. *Jagiello J., Chojnacka A., Pourhosseini S.E.M. et al.* // *Carbon.* 2021. V. 178. P. 113.
14. *Tien-Yu Yi, Cheng-Wei Tai, Chi-Chang Hu. J.* // *Power Sources.* 2021. V. 501. Art. No. 230029.
15. *Stoller M.D., Ruoff R.S.* // *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 9. P. 1294.
16. *Muhammad Sufyan Javed, Syed Shoaib Ahmad Shah, Shahid Hussain et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 382. Art. No. 122814.
17. *Cericola D., Spahr M.E.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P.558.
18. *Devillers N., Jemei S., Péra M.C. et al.* // *J. Power Sources.* 2014. V. 246. P. 596.
19. *Suss M.E., Baumann T.F., Worsley M.A. et al.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 241. P. 266.
20. *Jinhee Kang, John Wen, Shesha H. Jayaram et al.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 115. P. 587.
21. *Stoeckli F., Centeno T.A.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 6865.

Investigation of the characteristics of supercapacitor electrodes based on doped silicon-carbon films

I. Yu. Bogush^{a,*}, N. K. Plugotarenko^a

^a*Institute of Nanotechnologies, Microelectronics and Equipment Engineering, Southern Federal University, Taganrog, 347900 Russia*

^{*}*e-mail: inlys@sfedu.ru*

Silicon-carbon films undoped and doped with manganese and nickel have been investigated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and impedance spectroscopy. The charge storage process in silicon-carbon films is determined to be predominantly capacitive in nature. The best specific capacitance retention is observed for electrode samples containing nickel.