

Разработка электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных структур

М. Григорьев¹, Т. Михайлова², Т. Мясоедова, к. т. н.³

УДК 621.355 | ВАК 05.27.01

Сегодня в мире быстрыми темпами увеличивается количество портативных электронных устройств, повышается вклад электротранспорта в общий грузопоток, развивается альтернативная энергетика. Это стимулирует спрос на мощные эффективные устройства накопления и хранения электрической энергии, в качестве которых можно использовать электрохимические конденсаторы. В этой области интенсивно ведутся исследования, направленные на улучшение характеристик, повышение технологичности этих компонентов. Авторы статьи предложили способ формирования электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных пленок путем электрохимического осаждения из раствора органических соединений. Исследования полученных экспериментальных образцов показали перспективность этого метода.

Электрохимические конденсаторы в ближайшем будущем могут частично заменить аккумуляторы или эффективно использоваться в тандеме, что уже происходит в некоторых устройствах [1]. По плотности энергии электрохимические конденсаторы постепенно приближаются к значениям аккумуляторов, а по таким параметрам, как пиковая мощность и скорость заряда-разряда, значительно превосходят последние. Высокую значимость электрохимических конденсаторов подтверждает стабильный рост их производства – 20–25% в год [2].

Электрохимические конденсаторы (ионисторы, суперконденсаторы) – это устройства, накапливающие энергию за счет емкости двойного электрического слоя и окислительно-восстановительных реакций на границе раздела

электрод – электролит. В зависимости от механизма сохранения заряда они бывают двух типов: конденсаторы с двойным электрическим слоем и псевдоконденсаторы [3]. К основным параметрам электрохимического конденсатора относятся рабочий диапазон напряжений и удельная емкость. Рабочее напряжение зависит от типа электролита: для водных электролитов составляет до 1 В, а для органических – до 3 В и выше, однако последние отличаются и более высоким сопротивлением, что увеличивает потери энергии [4]. Удельная емкость данных устройств определяется материалом электрода, морфологией его поверхности, наличием или отсутствием

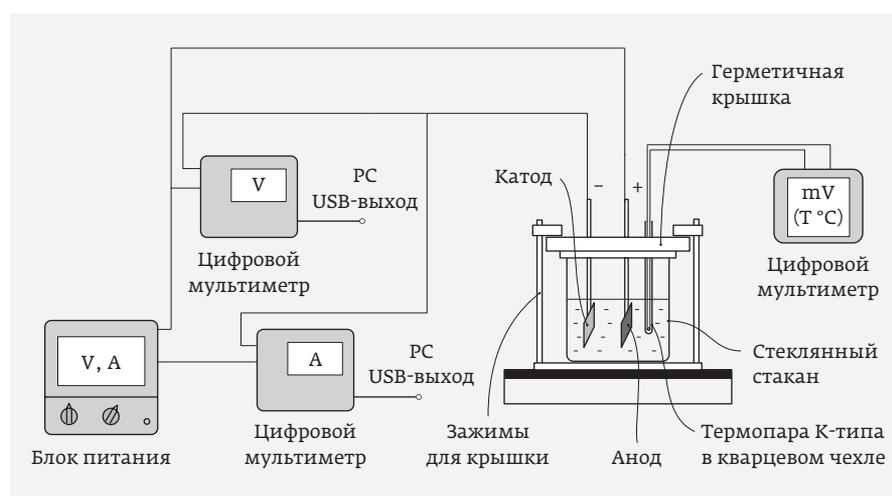


Рис. 1. Установка электрохимического осаждения

¹ АО «Таганрогский научно-исследовательский институт связи», ведущий инженер-технолог, gregoryevmikhail@mail.ru.

² Южный федеральный университет, кафедра техносферной безопасности и химии, аспирант, xelga.maks@yandex.ru.

³ Южный федеральный университет, кафедра техносферной безопасности и химии, доцент, ntn_79@mail.ru.



Рис. 2.
Фото структур
на медной
фольге до
и после
нанесения
кремний-
углеродной
пленки

различных функциональных добавок в основной материал. Для изготовления электродов электрохимических конденсаторов широко применяются высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен, оксид графена, мезопористый углерод) [5–7]. Однако значительное удельное сопротивление данных материалов ведет к снижению скорости процессов заряда-разряда и увеличению потерь. Также в качестве материалов для электродов используются пленочные структуры на основе полианилина [8–10] и оксидов переходных металлов [11–13]. Они уступают по удельной площади поверхности углеродным материалам, но отличаются псевдоемкостными свойствами, что позволяет получать электроды с удельной емкостью $\sim 0,3 \text{ Ф/см}^2$. Углеродные материалы с различными добавками на основе соединений металлов обладают удельной емкостью $\sim 0,715 \text{ Ф/см}^2$ [14].

В данной работе исследовались характеристики электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных пленок, полученных методом электрохимического осаждения из раствора органических соединений. Данный метод прост в реализации, не требует сложного технологического оборудования, что положительно сказывается на экономической составляющей устройств. Также этот метод позволяет получать кремний-углеродные структуры, модифицированные атомами металлов [15, 16].

Для проведения экспериментальных работ использовалась установка электрохимического осаждения, показанная на рис. 1. Электролит представлял собой смесь гексаметилдисилазана (ГМДС) с одним из растворителей (этанол, диметилформамид (ДМФА)) в соотношении 1:9. Данное соотношение было определено экспериментально исходя из максимальной скорости роста пленок, равной $\sim 600\text{--}700 \text{ нм/ч}$.

В качестве подложек использовалась медная фольга марки М1 толщиной 0,5 мм, которая в процессе осаждения устанавливалась на катод электрохимической ячейки. Начальная плотность тока при осаждении составила 50 мА/см^2 , а затем снижалась из-за увеличения толщины

растущей пленки и уменьшения проводимости электролита. Длительность процесса осаждения кремний-углеродной структуры без металла – 30 мин. Внедрение металла осуществлялось на второй стадии в течение 10 мин при осаждении из раствора электролита с соответствующей солью металла. Процесс осаждения пленок выполнялся в результате диссоциации молекул электролита при высоком напряжении, которые концентрировались у поверхности катода (подложки), частично разлагаясь на атомы, из них и формировалась кремний-углеродная пленка.

В результате осаждения кремний-углеродной пленки на медную фольгу формируется структура, играющая роль электрода конденсатора и токосъемника. На рис. 2 представлена фотография образца медной фольги с кремний-углеродной пленкой и без нее.

Полученные образцы электродов из раствора ГМДС и ДМФА с добавлением соли никеля (ДМФА/никель) и из раствора ГМДС и этанола с добавлением соли никеля (этанол/никель) исследовались с помощью циклических вольтамперограмм (ЦВА) и гальваностатических измерений. Исследования проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х компании Electrochemical Instruments и трехэлектродной электрохимической ячейки (рис. 3). В качестве электролита использовался 3,5-М раствор КОН.

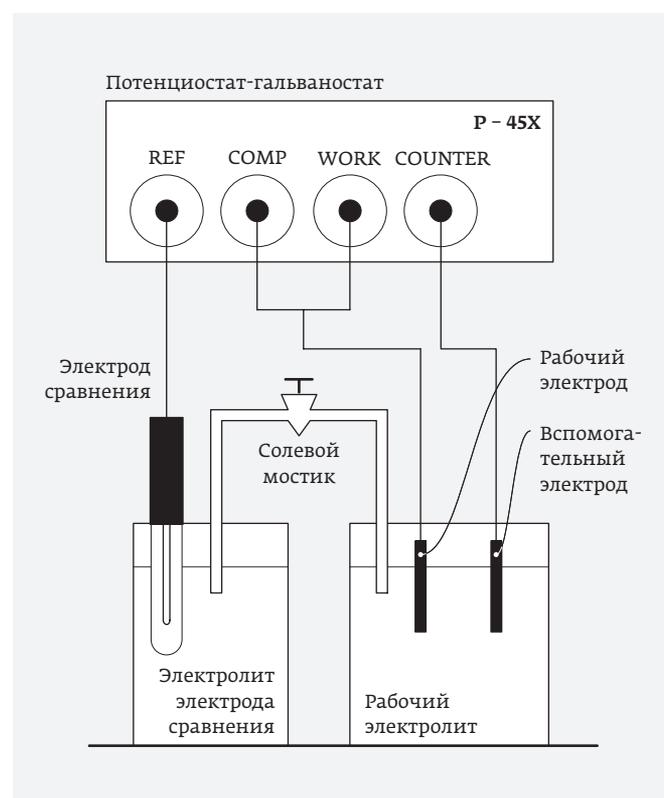


Рис. 3. Трехэлектродная электрохимическая ячейка

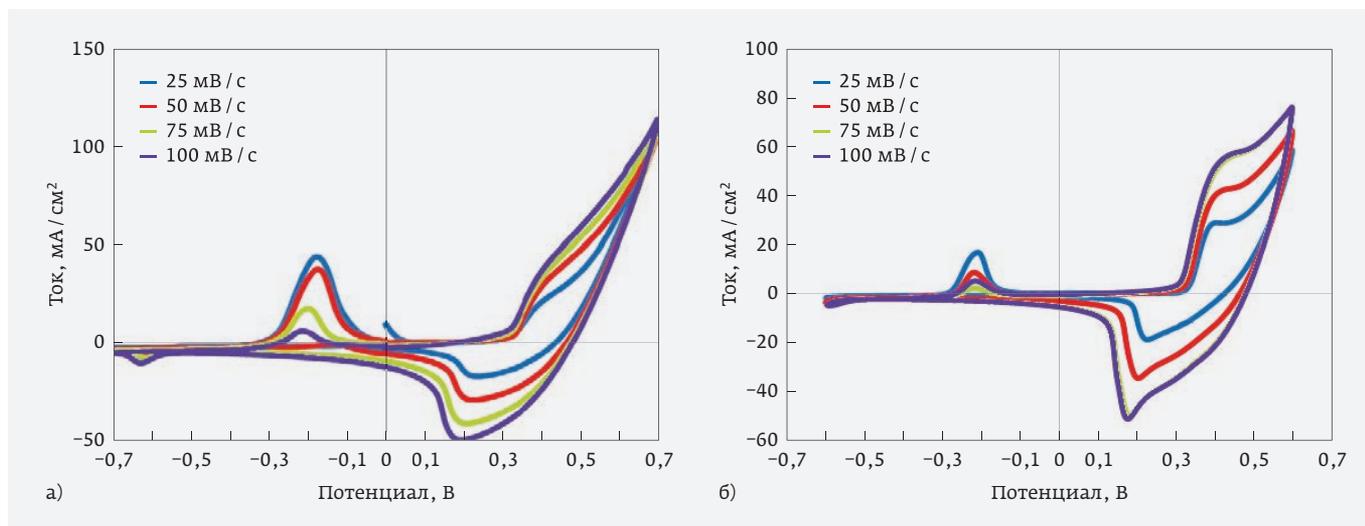


Рис. 4. ЦВА для образцов электродов: а – этанол/никель; б – ДМФА/никель

На рис. 4 представлены ЦВА исследуемых образцов электродов. На графиках заметны резкие изменения тока при потенциале в районе 0,3 В и -0,2 В, что свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций. Пики значений токов при напряжениях в районе -0,2 В уменьшаются при увеличении скорости разворота потенциала, что говорит о снижении скорости данных окислительно-восстановительных реакций, связанном с процессами диффузии в растворе.

Результаты гальваностатических измерений данных образцов электродов представлены на рис. 5. На основе этих измерений была определена величина удельной емкости электродов (табл. 1). Расчет проводился численным методом (метод трапеций) в соответствии с уравнением:

$$C = \int_0^t \frac{I \cdot dt}{\Phi}, \tag{1}$$

Таблица 1. Значения удельной емкости электродов в зависимости от плотности тока

Образец	Плотность тока, мА/см ²	Удельная емкость, Ф/см ²
Этанол/никель	2,5	0,74
	5	0,87
	7,5	0,785
ДМФА/никель	2,5	0,515
	5	0,6
	7,5	0,612

где I – плотность тока (мА/см²); Φ – потенциал на электроде (В); t – время разряда.

Как видно из табл. 1, максимальная величина удельной емкости образца электрода этанол/никель соответствует плотности тока 5 мА/см², а образца ДМФА/никель – 7,5 мА/см².

Через изменение потенциала в начальный момент времени разряда (-0,01 с) было рассчитано внутреннее сопротивление:

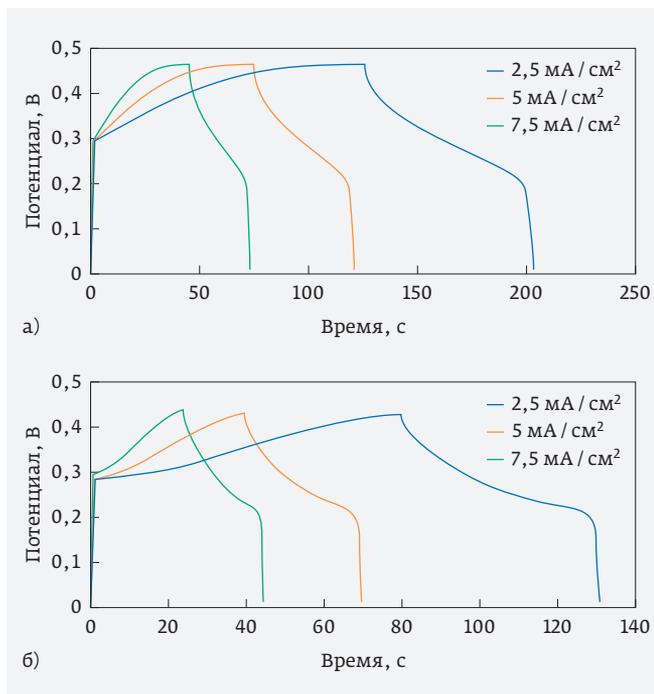


Рис. 5. Гальваностатические измерения образцов электродов: а – этанол/никель; б – ДМФА/никель



ГРУППА КОМПАНИЙ

ЭЛЕКТРОННОЕ СПЕЦИАЛЬНОЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Акционерное общество
«Научно-производственное предприятие
«Электронное специальное
технологическое оборудование»

124460, г. Москва, Зеленоград,
Георгиевский проспект, д.5, стр.1
тел.: (499) 729-7751, факс: (499) 479-1239
info@nppesto.ru www.nppesto.ru

«GROOVY ICP» – технология будущего:
система критического травления
диэлектриков для массовых
производств на основе уникального
узкозазорного плазмохимического
реактора

Разработка АО «НПП «ЭСТО» при финансовой
поддержке Министерства промышленности
и торговли Российской Федерации

МИНПРОМТОРГ
РОССИИ



Группа компаний ЭСТО более 20 лет производит оборудование
для микроэлектроники в собственном инженерно-производственном комплексе
метражом в 5000 кв.м в г. Зеленограде



Оборудование для лазерной микрообработки:
резка, фрезерование, скрайбирование,
прошивка отверстий



Оборудование
для нанесения фоторезиста



Оборудование для измерения физических
и геометрических параметров



Сборочное оборудование

Таблица 2. Характеристики электродов на основе углеродных и кремний-углеродных материалов

Материал	Удельная емкость, мФ/см ²	Электролит	Окно потенциалов, В	Литература
VN/УНТ	178,5	H ₃ PO ₄ /гель	-0,1-0,4	[17]
Композит на основе VN/УНТ	715	Na ₂ SO ₄ /гель	-0,1-0,2	[14]
КУП: N	8,5	3,5-М KCl	0-1	[18]
SiC нановолокна	0,24	3,5-М KCl	-0,2-0,6	[19]
КУП/NiCO ₃	612; 785	3,5-М КОН	0-0,5 В	Данная работа
КУП	303			

$$ESR = \frac{\Delta\phi}{I}, \quad (2)$$

где Δφ – изменение потенциала (В); I – абсолютный ток разряда (А) [20].

Для образцов электродов этанол / никель и ДМФА / никель величина внутреннего сопротивления составила 1,6 и 1,28 Ом соответственно.

Наряду с этим исследовалась стабильность удельной емкости данных образцов электродов при 2000 циклов заряда-разряда. Результаты исследований стабильности представлены на рис. 6.

Как показало сравнение характеристик разработанных электродов с параметрами электродов на основе углеродных структур и кремний-углеродных пленок, представленных в литературе (табл. 2), предложенные авторами электроды – весьма перспективные, по рабочим характеристикам превосходят известные на настоящий момент.

Удельная емкость образцов электродов этанол / никель и ДМФА / никель после 2000 циклов заряда-разряда снизилась на 6,2 и 5,8% соответственно, что говорит

о высоком уровне стабильности емкостных параметров данных электродов.

Таким образом, разработанный техпроцесс в силу технологической простоты и низкой себестоимости может быть применен для создания электродов в мелко- и крупносерийных масштабах. Полученные в соответствии с разработанным технологическим процессом экспериментальные образцы электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных структур, модифицированных марганцем и никелем, имеют следующие параметры: величина внутреннего сопротивления 1,28–1,9 Ом, величина удельной емкости до 0,87 Ф/см², падение удельной емкости после 2000 циклов заряда-разряда при плотности тока 7,5 мА/см² – 6,2%. Указанные значения параметров свидетельствуют о высокой перспективности использования кремний-углеродных структур для создания электродов электрохимических конденсаторов и об актуальности дальнейших исследований в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суперконденсаторы для Raspberry Pi // Журнал «Хакер». <http://xakep.ru/supercapacitor-rpi/>.
2. **Conway B. E.** Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. // New York: Kluwer Academic / Plenum Publishing, 1999, P. 698–703.
3. **Conway B. E.** Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage // J. Electrochem. Soc., 1991, V. 138. No. 6, P. 1539–1544.
4. **Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М.** Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика, 2001, Т. 1, № 3. С. 14–28.
5. **Ehsani A., Shiri H. M., Kowsari E., Safari R., Shayeh J. S., Barbary M. J.** Colloid Interface Sci., 490 (2017) 695.
6. **Candelaria S. L.** Nanostructured carbon for energy storage and conversion // Nano Energy, 2012, Vol. 1. P. 195–200.
7. **Li J., X. Cheng X., Shashurin A., Keidar M.** Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene. // Graphene, 2012, Vol. 1. P. 1–13.
8. **Моисеева Т. А., Мясоедова Т. Н.** Исследование элек-

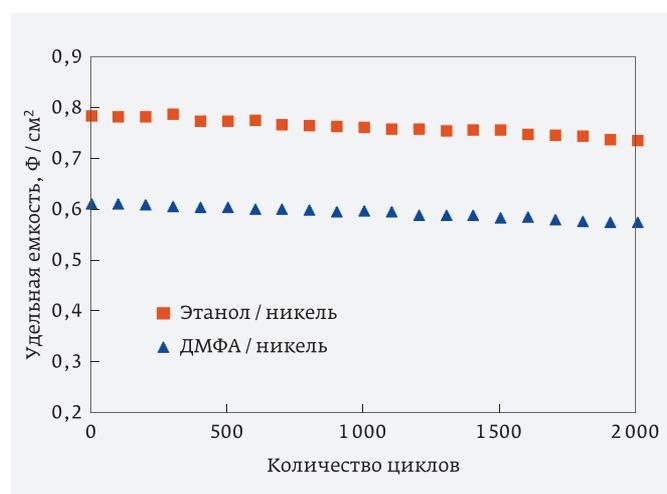


Рис. 6. Стабильность удельной емкости образцов этанол/никель, ДМФА/никель

МОНОЛИТ

www.monolit.by

**МНОГОСЛОЙНЫЕ
КЕРАМИЧЕСКИЕ
КОНДЕНСАТОРЫ**

**ИМПОРТОЗАМЕШАЮЩАЯ
ПРОДУКЦИЯ**

для высоконадёжной аппаратуры

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ

с положительным температурным
коэффициентом сопротивления

**РЕГИСТРЫ
НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ**

210101, РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
г. Витебск, ул. М. Горького, 145

Отдел маркетинга:
тел.: + 375 (212) 36-44-52
факс: + 375 (212) 36-44-53
e-mail: monolmarket@mail.ru

Отдел продаж: тел.:
+ 375 (212) 36-45-34
факс: + 375 (212) 36-44-65
e-mail: monosbet@mail.ru

www.monolit.by

ВИТЕБСКИЙ ЗАВОД РАДИОДЕТАЛЕЙ «МОНОЛИТ»



**ЭКСКЛЮЗИВНЫЙ ДИЛЕР
НА ТЕРРИТОРИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Акционерное общество
«СПЕЦ-ЭЛЕКТРОНКОМПЛЕКТ»

Почтовый адрес: 125319, г. Москва, а/я 92.
Офис: г. Москва, ул. Краснопролетарская, д. 16, стр. 2
+7 (495) 234-01-10, факс: +7 (495) 956-3346
sales@zolshar.ru

- трохимических характеристик композитных материалов на основе полианилина // Известия ЮФУ. Технические науки, 2015, № 12. С. 123–131.
9. **Hu C., Chu C.** Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors. *Mater. Chem. Phys.* 651. (2000) 329–338.
 10. **Dhawale D., Vinu A., Lokhande C.** Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application // *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 9482–9487.
 11. **Jiang Y., Chen D., Song J., Jiao Z., Ma Q., Zhang H., Cheng L., Zhao B., Chu Y.** A facile hydrothermal synthesis of graphene porous NiO nanocomposite and its application in electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.*, 91 (2013) 173–178.
 12. **Wang D., Yu Y., He H., Wang J., Zhao W., Abruna H.** Template synthesis of hollow structured Co_3O_4 nanoparticles as high-performance anodes for lithium-ion batteries. // *ACS Nano* 9 (2015) 1775–1781.
 13. **Wang X., Huang W., Sebastian P.J., Gamboa S.** Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO_2 nanowire arrays // *J. Power Sources*, 140 (2005) 211–215.
 14. **Zhang Q., Wang X., Pan Z. et al.** Wrapping aligned carbon nanotube coaxial composite sheets around vanadium nitride nanowire arrays for asymmetric coaxial fiber-shaped supercapacitors with ultrahigh energy density // *Nano Lett.*, 2017, Vol. 17, Iss 4, P. 2719–2726.
 15. **Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S.** The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution // *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, Vol. 1124, № 8, P. 081043.
 16. **Григорьев М. Н., Михайлова Т. С., Мясоедова Т. Н.** Получение кремний-углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрических подложках методом электрохимического осаждения // *Известия ЮФУ. Технические науки*, 2018, № 7. С. 56–66.
 17. **Xiao X., Peng X., Jin H. et al.** Freestanding mesoporous VN/CNT hybrid electrodes for flexible all-solid-states supercapacitors // *Adv. Mater.*, 2013, Vol. 25, Iss 36. P. 5091–5097.
 18. **Yu G.H., Xie X., Pan L.J. et al.** Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors // *Nano Energy*, 2013, Vol. 2, № 2. P. 213–234.
 19. **Zhao Y., Kang W., Li L. et al.** Solution Blown Silicon Carbide Porous Nanofiber Membrane as Electrode Materials // *Electrochimica Acta.*, 2016. P. 1–28.
 20. **Панкрашкин А.** Ионисторы Panasonic: физика, принцип работы, параметры // *Компоненты и технологии*, 2006. № 3. С. 12–17.

Выставка ЭЛЕКТРОНИКА Урал

В МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА ЭЛЕКТРОНИКА—УРАЛ 2019

26-28 НОЯБРЯ
ЕКАТЕРИНБУРГ, ЦМТЕ

ПРОХОДИТ ОДНОВРЕМЕННО С ВЫСТАВКОЙ «ПТА-УРАЛ 2019»

WWW.PTA-EXPO.RU

Организатор **ЭкспоПромУрал** +7 (495) 234-22-10 / info@pta-expo.ru / www.pta-expo.ru