

И.Ю. Лысогорская
(Южный Федеральный Университет, г. Таганрог)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Одним из приоритетных направлений в современной электрохимической энергетике является создание перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками, а также их усовершенствование. В этой связи наибольшего интереса представляют электрохимические суперконденсаторы, принцип действия которых основан на зарядении двойного электрического слоя (ДЭС) и протекании квазиобратимых фарадеевских процессов. В качестве электродных материалов электрохимических суперконденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен) и пленочные структуры на основе полианилина [1].

В данной работе были исследованы разрядные характеристики электродов суперконденсаторов на основе «чистых» кремний-углеродных пленок (КУП) и КУП легированные никелем, полученных методом электрохимического осаждения. Процесс получения кремний-углеродных пленок подробно описан в работе [4]. Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата – гальваностата модели Р - 45Х (Россия). Разрядные характеристики были получены методом гальваностатического циклирования. Метод заключается в попеременной подаче на суперконденсатор стабилизированного постоянного тока разного знака и записи зависимости потенциала от времени.

Анализ разрядных кривых показал, что форма кривых, демонстрирует типичное псевдоемкостное поведение образцов электродов, что является следствием окислительно-восстановительных процессов, протекающих непосредственно на электроде.

Типичная разрядная кривая и кривая, построенная по расчетным данным представлена на рисунке 1.

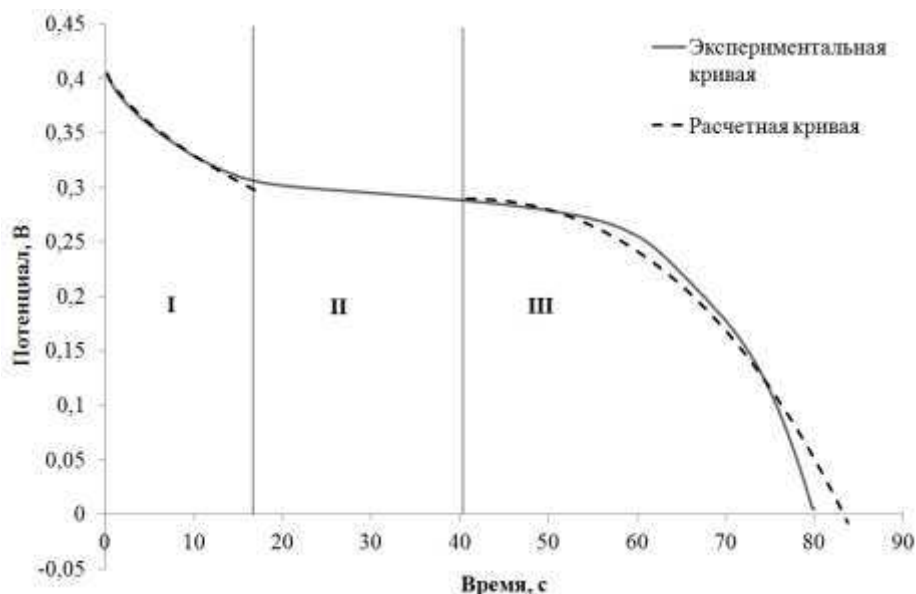


Рисунок 1 – Типичная временная зависимость напряжения для электродов суперконденсаторов

Из рисунка 1 видно, что каждая разрядная кривая состоит из трех участков: двух криволинейных: начального (область I), конечного (область III) и прямолинейного (область II) временного участка. Нелинейное снижение напряжения на начальном участке связано с изменением поляризационной составляющей. Уменьшение напряжения на линейном участке связано со снижением плотности электролита, которая изменяется линейно. К концу разряда происходит закупорка пор активного вещества электродов, их сопротивление увеличивается, и потенциал резко снижается. Область II – переходная (практически линейный участок), область I (начальные участки) и область III – аппроксимируется зависимостью типа растянутой экспоненты: $u(t) \propto \exp(-t/\tau)^\beta$, где β - имеет значения от 0,7 до 1,04 (область I); от 0,45 до 0,64 (область III) соответственно; τ - время заряда электрода суперконденсатора.

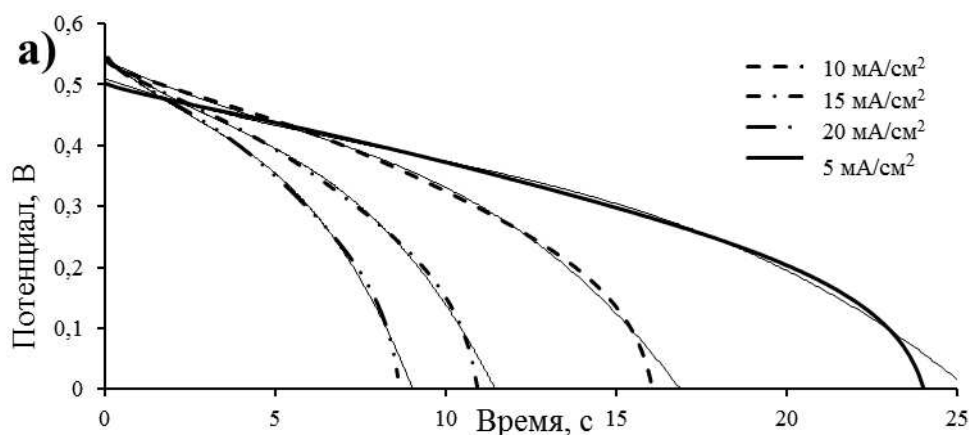
Для исследуемых образцов разрядные кривые были аппроксимированы и построены модельные зависимости при различных токах от 1-20 мА/см² (рисунок 2). Значения времен и коэффициентов для различных областей представлены в таблице.

Таблица 1 - Результаты определения параметров модельных зависимостей разрядных кривых электродов суперконденсаторов.

Наименование образца	Ток, мА/с м ²	t, с (обл. I)	β (обл. I)	t, с (обл. II)	t, с (обл. III)	β (обл. III)
1	2	3	4	5	6	7
Медь/CH ₃ OH/ Ni	1	21	0,9	20	23	0,64
	3	8	0,8	10	5	0,51
	5	5	0,69	5	3	0,49
	10	3	0,69	3	2	0,47
Медь/CH ₃ OH;	5	8	1,04	8	8	0,59
	10	6	0,95	4	6	0,5
	15	3	0,95	0	4	0,48
	20	4	0,7	0	3	0,45

Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 для всех случаев находился в диапазоне от 0,98 до 0,99.

Для обоих образцов при повышении плотности тока коэффициент β области I и III понижается. Это уменьшение может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при повышении плотности тока в действие могут вступать дополнительные перколяционные пути и заряжаться поры, недоступные при меньших токах. Во-вторых, может быть связана с неоднозначностью протекающих на электродах процессах [2].



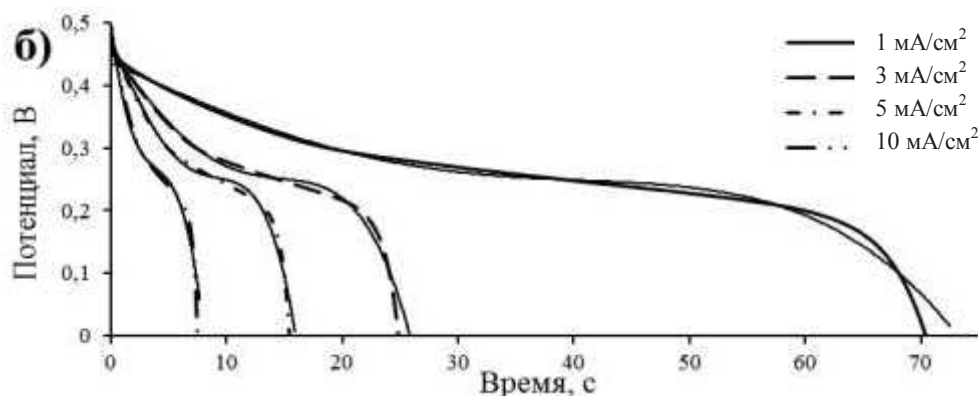


Рисунок 2 – Гальваностатические разрядные кривые электродов при различных плотностях тока а) медь/CH₃OH б) медь/CH₃OH/Ni

Разрядная кривая чистых КУП обладает линейным характером, это может указывать на то, что первостепенным процессом является разряд двойного электрического слоя, формирующегося на поверхности материала при заряде [3]. В случае с КУП легированными никелем нелинейность разрядной кривой свидетельствует о протекании псевдоемкостных процессов. Анализ кривых так же показал, что при плотностях тока свыше 15 мА/см², отсутствует область II, это может быть связано с более быстрым протеканием окислительно-восстановительных реакций на электроде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry)*. New York :Springer, 2006. 297 p.;

2. Учайкин В.В., Амброзевич А.С., Сибатов Р.Т., Амброзевич С.А., Морозова Е.В. Эффекты памяти и нелинейного транспорта в процессах зарядки-разрядки суперконденсатора// *Журнал технической физики*, 2016, том 86, вып.2, с.95-104;

3. Положенцева Ю.А., Карушев М.П., Румянцев А.М., Чепурная И.А., Тимонов А.М. Литий-ионный суперконденсатор с положительным электродом на основе углеродного материала, модифицированного полимерным комплексом никеля с основанием Шиффа// *Журнал технической физики*, 2020, том 46, вып. 4, с.48-51.

4. Григорьев М.Н, Михайлова Т.С, Мясоедова Т.Н. Разработка электродов электрохимических конденсаторов на основе кремний-углеродных структур// *Электроника: Наука, технология, бизнес*, 2019, № 9 (190), с. 96-102.