

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

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСодержащих кремний-углеродных пленок**

В настоящее время, одним из приоритетных направлений в научных исследованиях является создание и усовершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств (суперконденсаторов) с высокими энергетическими характеристиками. В качестве электродов для суперконденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен) и пленочные структуры на основе полианилина. В этой связи как перспективный материал для электродов суперконденсаторов привлекают внимание кремний-углеродные пленки с их высокой электропроводностью, твердостью, термической и химической стабильностью [1].

В данной работе, были исследованы спектры электрохимического импеданса «чистых» кремний-углеродных пленок и кремний-углеродных пленок легированных марганцем на медной фольге, полученных методом электрохимического осаждения. Подробный процесс электрохимического осаждения описан в работе [3-5]. Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата – гальваностата модели Р - 45Х (Россия). Измерения по методу спектроскопии электрохимического импеданса проводились при потенциале 500 В в диапазоне частот от 0,1 Гц до 50 кГц. В качестве электролитов использовали 3,5, 5 и 8 моль/л NaOH.

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates которое, по сути, предназначено для построения и анализа данных об импедансе, мгновенной подгонки общих схем и предлагает лучшее в своем классе моделирование эквивалентных схем.

Спектры импеданса экспериментальных ячеек моделировались с помощью эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 1.

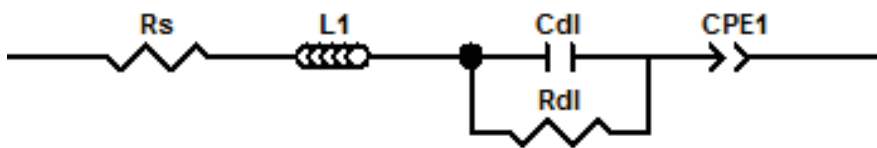


Рис 1. Эквивалентная схема для расчета электрохимического импеданса.

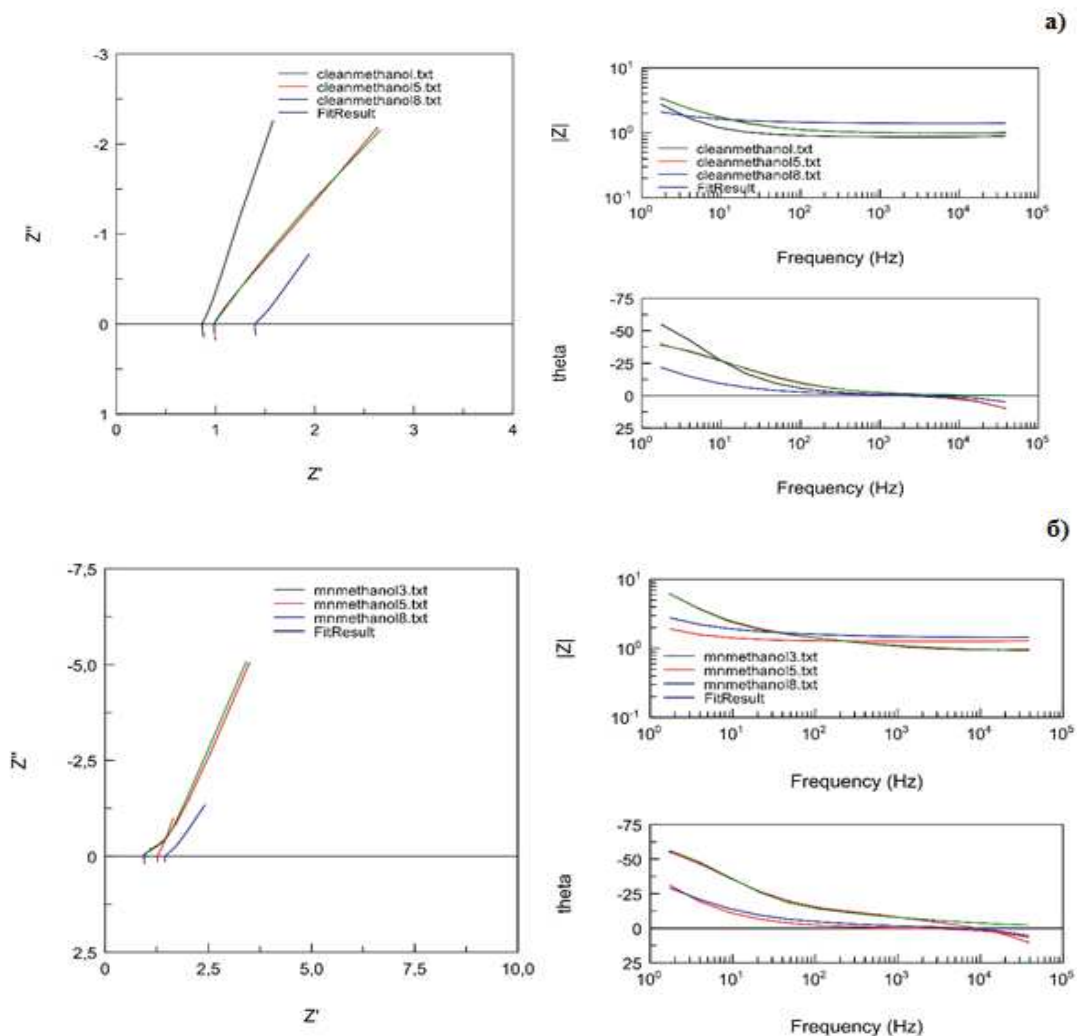


Рис 2. Моделирование спектров импеданса с помощью программы Zview а) Медь/CH<sub>3</sub>OH б) Медь/CH<sub>3</sub>OH/Mn.

Эквивалентная схема состоит из  $R_s$  – внутреннее сопротивление ячейки, связано с протеканием реакции на границе электрод/электролит,  $L$ - индуктивность возникновения индуктивности в системе, может быть, из-за нескольких причин: 1) геометрия электродов. 2) влияние тонкого слоя побочного слоя реакций заряд разряд, который образуется на контакте электродов батареи и электролита,  $C_{dl}$ - емкость двойного электрического слоя,  $R_{dl}$ -

сопротивление переноса заряда. В эквивалентную схему входит также последовательно соединенный элемент постоянной фазы CPE – отображает низкочастотный линейный участок элемента Варбурга, который характеризует диффузию атомов.

Подгонка кривых с использованием программного обеспечения ZView для анализа и моделирования импедансных спектров представлена на рисунке 2.

Из рисунка 2, видно, что данные моделирования и экспериментальные данные хорошо согласуются, коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2$  для всех электродов составляет более 0,97, что говорит о правильности подобранной эквивалентной схемы.

Результаты наиболее подходящих значений элементов эквивалентной схемы расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения параметров эквивалентной схемы

Электролит	Rs	L1	Cdl	Rdl	CPE-n	CPE-P
Медь/CH <sub>3</sub> OH						
3М	0,869	6,42E-07	0,058	0,023	0,061	0,816
5М	0,979	7,46E-07	0,127	0,106	0,088	0,613
8М	1,399	4,93E-07	0,024	0,243	0,241	0,621
Медь/CH <sub>3</sub> OH/Mn						
3М	0,87	8,80E-07	0,025	29,83	0,259	0,369
5М	1,264	6,23E-07	0,266	25,24	0,276	0,658
8М	1,431	6,19E-07	0,134	3,892	0,326	0,424

Показатель степени (n) близок к 0,5, что, согласно литературными данными и означает, что элемент постоянной фазы представляет собой в элемент Варбурга. Так же из таблицы 2 можно увидеть, что сопротивление переноса заряда (Rct) у Медь/CH<sub>3</sub>OH/Mn - электродов значительно выше, чем сопротивление «чистого» электрода. Это может указывать, на то, что легированные марганцем электроды имеют гораздо более быструю кинетику, чем «чистые»-электроды, что улучшает емкостные характеристики материалов электродов [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Berrueta, Alberto & Ursua, Alfredo & San Martin, Idoia & Eftekhari, Ali & Sanchis, Pablo. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. IEEE Access. 2019. 7. 50869-50896.

2. Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S. The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. – P. 081043

3. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Fabrication of Gas-Sensor Chips Based on Silicon–Carbon Films Obtained by Electrochemical Deposition // Chemosensors. 2019. V.7 –P.52

4. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Electrochemical Deposition of Silicon-Carbon Films: A Study on the Nucleation and Growth Mechanism // Nanomaterials. 2019. V.9 –P.1754

5. Li Y., Wang G., Ye K., Cheng K., Pan Y., Yan P., Yin J., Cao D. Facile preparation of three-dimensional multilayer porous MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite and its supercapacitive performance // J. Power Sources. 2014. V. 271. P. 582.