

# Суперконденсаторы. Повышение срока службы и энергетической плотности

И. Богущ<sup>1</sup>, Н. Плуготаренко, к. т. н.<sup>2</sup>, Т. Мясоедова, к. т. н.<sup>3</sup>

УДК 621.37 | ВАК 2.2.8

Электроника не стоит на месте, и с каждым днем все больше становится очевидным, что традиционные батареи не могут удовлетворить потребности современных электронных устройств. В связи с этим, сегодня активно используются суперконденсаторы, которые обладают высокой энергетической плотностью и длительным сроком службы. Однако процессы старения электродных материалов создают значительные проблемы для долговременной работы и стабильности суперконденсаторов. Решение этой проблемы заключается во всестороннем понимании механизмов, лежащих в основе старения. В статье рассматривается методика исследования процессов старения в кремний-углеродных электродах, которая позволяет лучше понять механизмы деградации, а также определить ограничения эксплуатационных характеристик.

Суперконденсаторы стали многообещающей технологией накопления энергии, сокращающей разрыв между традиционными конденсаторами и батареями. Среди различных электродных материалов, используемых в суперконденсаторах, кремний-углеродные материалы привлекли значительное внимание благодаря их высокой плотности энергии, циклической стабильности и превосходной электропроводности [1–3]. Однако, как и любое другое устройство для хранения энергии, суперконденсаторы со временем подвержены старению и деградации, что влияет на их производительность и общий срок службы.

Понимание особенностей старения электродов имеет решающее значение для разработки и оптимизации конструкций суперконденсаторов, а также играет ключевую роль в оценке долговечности, сохранения емкости

и механизмов деградации. Для определения процессов старения электродов в литературе были предложены и использованы различные методы, каждый из которых позволяет получить уникальное представление о происходящих процессах деградации.

Так в работах [4–6] для изучения процессов старения были использованы методы *in situ* и *operando*, которые основаны на рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также включают в себя атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию. Данные методы позволяют изучить изменения, которые происходят в материале или системе с течением времени, не нарушая и не прерывая сам процесс. Методы *in situ* предполагают наблюдение за материалом в реалистичных условиях, в то время как методы *operando* контролируют материал во время реальной работы или при воздействии определенных раздражителей.

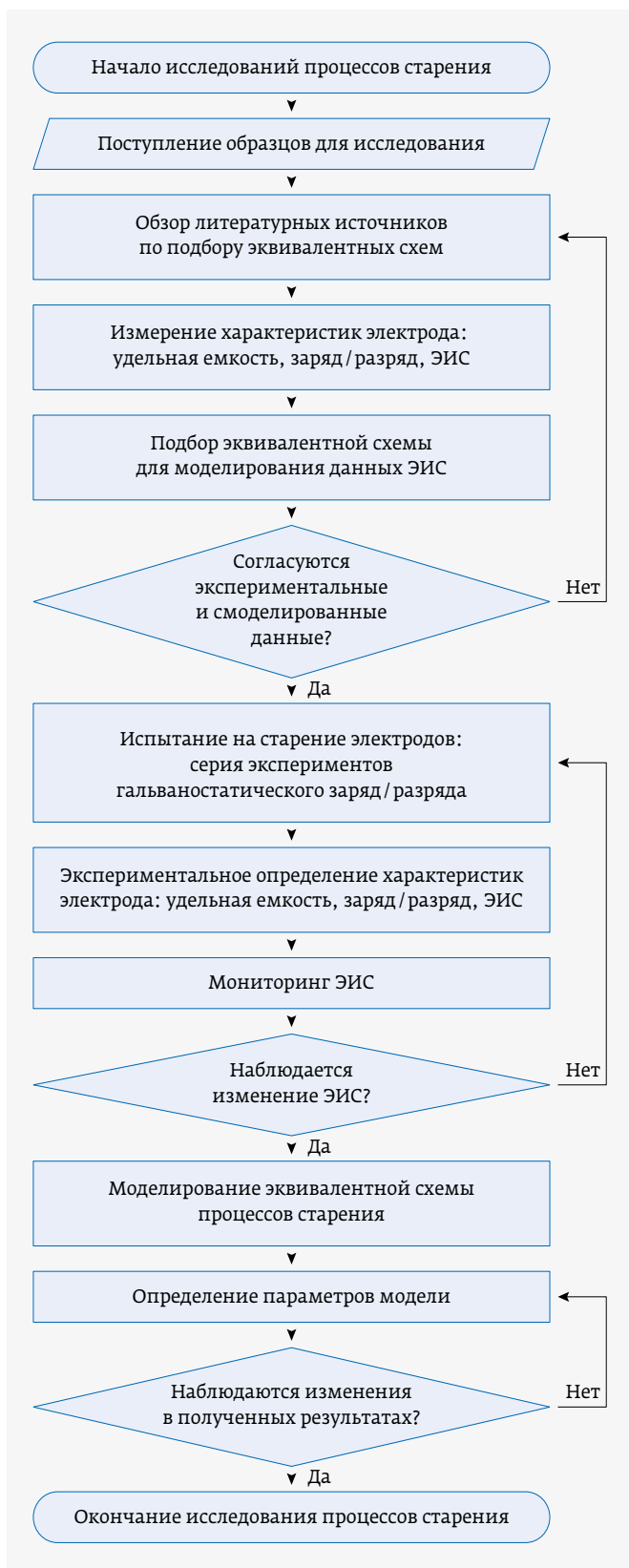
Ряд авторов [7–10] используют классические методы, такие как **циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование и измерения сохранения емкости**, для исследования механизмов старения и деградации. Это позволяет определить влияние старения на электрохимические характеристики.

Другим более наглядным и информативным методом является метод **электрохимической импедансометрии (ЭИС)** [11–14]. Основной принцип метода ЭИС заключается в подаче тока и напряжения фиксированной частоты на электрод при одновременном получении

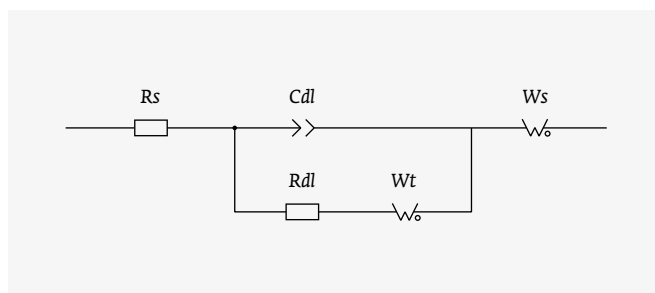
<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, кафедра техносферной безопасности и химии, аспирант, inlys@sfnu.ru.

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, кафедра техносферной безопасности и химии, заведующий кафедрой, plugotarenko@mail.ru.

<sup>3</sup> Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, ведущий научный сотрудник, tnmyasoedova@sfnu.ru.



**Рис. 1.** Блок-схема исследования процесса старения кремний-углеродных электродов для суперконденсаторов



**Рис. 2.** Модель эквивалентной схемы для интерпретации данных ЭИС кремнийсодержащих электродов

соответствующей амплитудной характеристики тока на заданной частоте. Как правило, ответ иллюстрируется с помощью сложного графика, который представляет собой графики Боде и Найквиста.

Среди этих представлений график Найквиста наиболее интересен, он помогает визуализировать электрохимические процессы и интерпретировать полученные спектры с использованием моделей эквивалентных схем (ЭС). Данный метод позволяет выявить взаимосвязь между параметрами импеданса и скоростью старения.

Так, авторами в работе [15] **кремний-углеродные электроды были исследованы методом электрохимической импедансометрии**, схема процесса исследования представлена на рис. 1.

В результате, было обнаружено, что в процессе эксплуатации кремний-углеродных электродов наблюдаются следующие изменения в спектрах ЭИС: перемещение вдоль реальной оси, наклон низкочастотной части и появление индуктивности.

Дальнейшее моделирование спектров импеданса с помощью модели эквивалентных схем, представленной на рис. 2, показало, что кремний-углеродные электроды обладают двумя типами пор: транспортными и порами хранения.

Представленная схема состоит из эквивалентного последовательного сопротивления ( $R_s$ ), которое отвечает за определение как ионного сопротивления электролита, так и электрического сопротивления внутри частиц, возникающего в результате образования пористой структуры внутри электрода суперконденсатора.

Для моделирования ЭИС в диапазоне промежуточных частот используются два компонента: сопротивление переноса заряда ( $Rdl$ ) и элемент постоянной фазы ( $Cdl$ ), характеризующий емкость двойного слоя.

Низкочастотная область спектра определяется наличием открытых элементов Варбурга. Эти элементы включают компонент  $Wt$ , который отвечает за сопротивление ( $Wt-Rt$ ) и емкость ( $Wt-Ct$ ) транспортных пор, а также

элемент  $W_s$ , учитывающий сопротивление ( $W_s-R_s$ ) и емкость ( $W_s-C_s$ ), связанные с порами хранения.

Анализ параметров эквивалентных схем показал, что основные изменения происходят в элементах, отвечающих за сопротивление и емкость пор хранения. Исходя из полученных данных, было выдвинуто предположение, что процессы старения в кремний-углеродных электродах можно отследить с помощью наблюдения за такими параметрами, как эквивалентное последовательное сопротивление, низкочастотная часть импеданса, индуктивность и элементы пор хранения: сопротивление и емкость.

Таким образом, авторами была поставлена цель выявить ранние признаки старения в кремний-углеродных электродах с использованием метода электрохимической импедансометрии.

Для достижения поставленной цели была разработана и апробирована методика исследования признаков старения в электродах для суперконденсаторов. Данная методика включает в себя следующие шаги:

1. Измерение ЭИС. Первый шаг включает в себя выполнение измерений ЭИС для кремний-углеродных электродов.
2. Анализ данных. Полученные данные ЭИС подвергаются тщательному анализу, который включает в себя извлечение ключевых параметров, таких как наклон низкочастотной части импеданса, перемещение эквивалентного последовательного сопротивления, появление индуктивности.
3. Моделирование эквивалентных схем. Модели эквивалентных схем представляют собой электрические схемы, состоящие из резистивных и емкостных элементов, которые имитируют характеристику импеданса электродной системы. Для кремний-углеродных электродов эквивалентная схема приведена на рис. 2.
4. Подгонка модели. Модели эквивалентных схем, полученные на предыдущем шаге, подгоняются к экспериментальным данным ЭИС, что включает в себя настройку значений элементов схемы таким образом, чтобы свести к минимуму разницу между смоделированным и измеренным импедансом. Параметры подбираются с помощью критерия

хи-квадрат, как показателя хорошего соответствия смоделированного отклика к фактическим данным.

5. Анализ процесса старения. Как только модели эквивалентных схем будут успешно сопоставлены с данными ЭИС, интересные параметры в моделях схем могут быть использованы для получения информации о процессах старения, происходящих в электродах. Изменения этих параметров с течением времени могут предоставить информацию о механизме деградации, который способствует выходу из строя электрода суперконденсатора.

Для апробирования данной методики были исследованы экспериментальные образцы кремний-углеродных электродов, модифицированных атомами никеля, полученных методом электрохимического осаждения [16, 17].

Для измерения спектров ЭИС кремний-углеродный электрод был помещен в классическую трех-электродную ячейку. Данные спектров фиксировались при 3200 циклах заряд/разряда, с шагом от 50 до 200 циклов заряд/разряда и шагом 200 для остальных измерений (рис. 3).

Анализ спектров ЭИС показал следующие изменения: перемещение спектра вдоль реальной оси, появление индуктивности и появление наклона низкочастотной части импеданса (рис. 3).

Далее были проведены моделирование спектров ЭИС с помощью модели, представленной на рис. 3, и анализ

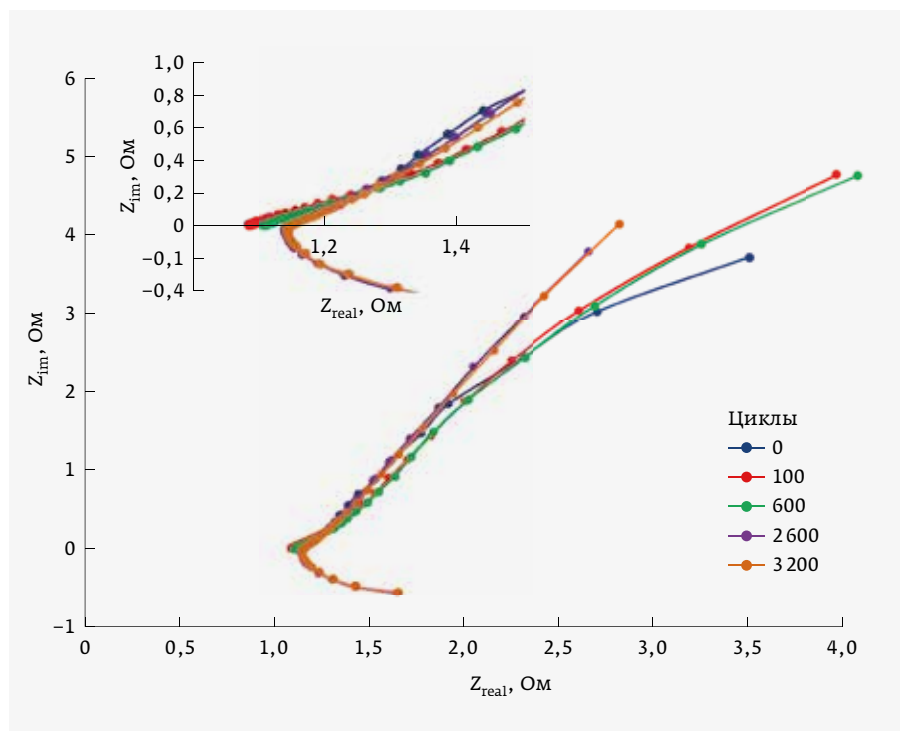


Рис. 3. Спектры электрохимического импеданса в результате циклирования

# Интегрированный изолированный трансивер RS485/CAN серии R4/R5



Требует меньше затрат



Малогабаритный



Корпус: Chiptlet SOIC  
Габариты: 10,3 x 7,5 x 2,5 мм

Серия R5  
TDA51SCANHC



Корпус: Chiptlet SOIC  
Габариты: 10,2 x 7,4 x 2,35 мм

Серия R5  
TDA51S485HC

## Широкий выбор моделей

Интерфейс	Особенности	Номер компонента	Общий вид
CAN	Высокая скорость	TDx315CANH	
	Сверхвысокая скорость	TDxSCANFD	
	Для автомобильных применений, высокая скорость	CTDx315CANH	
	Двойная изоляция	TDx22DCAN	
	С интегрированным AC/DC-источником питания	TLAxx-03KCAN	
RS485	Низкое потребление	TDx31S485-L	
	Хорошая изоляция	TDHx01D485H	
	Надежная защита от перенапряжений	TDx01D485HE	
	С интегрированным AC/DC-источником питания	TLAxx-03K485	
	Двойная изоляция, автоматическое переключение	TDx22D485H-A	
	Высокая скорость	TDx31S485H-E	
	Высокая скорость, автоматическое переключение	TDx31S485H-A	



полученных параметров эквивалентной схемы (табл. 1).

Анализ параметров модели показал, что процесс старения в кремний-углеродных электродах протекает по определенной схеме. При циклировании не происходит существенных изменений емкости двойного электрического слоя и сопротивления переноса заряда, однако наблюдается изменение последовательного эквивалентного сопротивления, что указывает на протекание процессов старения в электродах, как упоминалось ранее.

Первичные признаки старения связаны с пористой структурой электрода. Так, после 2400 циклов заряда/разряда в электроде суперконденсатора происходит резкое увеличение емкости пор хранения, далее растет сопротивление пор хранения и, как следствие, снижается удельная емкость электрода.

Таким образом, процесс старения кремний-углеродных электродов описывается следующими явлениями:

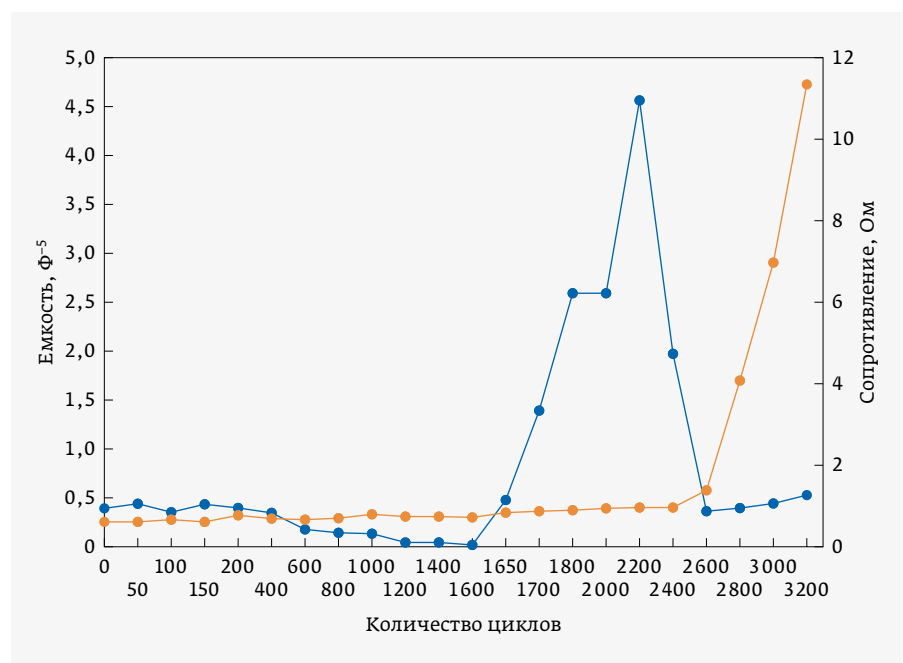
- отсутствием существенных изменений емкости двойного электрического слоя и сопротивления переноса заряда во время циклирования;
- перемещением последовательного эквивалентного сопротивления вдоль реальной оси графика Найквиста;
- увеличением емкости пор хранения после 2400 циклов заряда/разряда (рис. 4);
- ростом сопротивления пор хранения после увеличения их емкости (рис. 4);
- в результате происходит снижение емкости электрода.

В заключение следует отметить, что были выявлены начальные признаки старения в кремний-углеродных электродах для суперконденсаторов, такие как изменение эквивалентного последовательного сопротивления, наклон низкочастотной части импеданса, появление индуктивности и изменение сопротивления и емкости пор хранения. Разработана методика, которая

**Таблица 1.** Параметры эквивалентных схем при проведении испытаний на старение

Кол-во циклов	$R_s$ , Ohm	$R_{dl}$ , Ohm	$C_{dl}$ , $F^{-3}$	$W_s-R_s$ , Ohm	$W_t-R_t$ , Ohm	$W_s-C_s$ , $F^{-5}$	$W_t-C_t$ , $F^{-3}$
0	1,091	1,08	22,387	0,61016	2,812	0,39752	1,535
50	1,083	1,12	25,964	0,61114	2,314	0,44497	0,96441
200	1,104	2,22	28,183	0,78112	25,76	0,43993	0,89703
800	1,167	3,08	44,736	0,69415	2,189	0,14317	0,55944
1400	1,175	5,1	36,888	0,76143	2,812	0,042149	0,54534
1700	1,116	2,242	30,656	0,86901	2,182	1,39	1,029
2200	1,152	1,821	27,111	0,96995	2,397	4,56	1,04
2600	1,171	2,08	29,359	1,381	1,869	0,3591	0,36309
3200	1,175	1,948	20,105	11,35	1,019	0,53047	0,36289

обеспечивает системный и комплексный подход к исследованию процессов старения в кремний-углеродных электродах суперконденсаторов и позволяет по данным импедансометрии и моделирования методом эквивалентных



**Рис. 4.** Изменение емкости (синяя линия) и сопротивления (оранжевая линия) пор хранения кремний-углеродных электродов суперконденсаторов



АО «НПП «ЭСТО» – объединение ведущих российских предприятий, специализирующихся на разработках, производстве, модернизации, продаже и сервисном обслуживании специального технологического оборудования.

# ПРОИЗВОДСТВО ОТЕЧЕСТВЕННОГО СПЕЦИАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ



Разработка и производство технологического оборудования



Сервисное обслуживание технологического оборудования



Внедрение технологий



Проектирование и строительство производств микроэлектроники



Поставки зарубежного оборудования и комплексных технологий



Обучение специалистов заказчика



Модернизация технологического оборудования любой сложности.



Технологический аудит производства



124460, Москва, Зеленоград,  
просп. Георгиевский, д.5, стр.1

8 (499) 729-77-51

8 (499) 479-17-39

info@nppesto.ru


WWW.NPPESTO.RU

схем выявить наилучшие образцы электродов по показателю долговечности. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке улучшенных материалов и конструкций электродов, что в итоге увеличит общий срок службы и производительность суперконденсаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu G., Ma L., Liu Q. M.** The Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$  Hierarchical Nano-sheets for High-output Potential Supercapacitors // *Electrochim. Acta* 2020. No. 364. 137265.
2. **Xiang Chen, Chuan Jing, Xin Fu, Man Shen, Tong Cao, Wangchen Huo, Xiaoying Liu, Hong-Chang Yao, Yuxin Zhang, Ke Xin Yao.** In-situ fabricating  $\text{MnO}_2$  and its derived  $\text{FeOOH}$  nanostructures on mesoporous carbon towards high-performance asymmetric supercapacitor // *Applied Surface Science*. 2020. V. 503. 144123.
3. **Muhammad Sufyan Javed, Syed Shoaib Ahmad Shah, Shahid Hussain, Shaozao Tan, Wenjie Mai.** Mesoporous manganese-selenide microflowers with enhanced electrochemical performance as a flexible symmetric 1.8 V supercapacitor // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 382. 122814.
4. **Loreto Suárez, Violeta Barranco, Teresa A. Centeno.** Impact of carbon pores size on ionic liquid based-supercapacitor performance // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 588. PP. 705–712.
5. **Yi T. F., Mei J., Guan B. L., Cui P., Luo S. H., Xie Y., Liu Y. G.** Construction of Spherical  $\text{NiO}/\text{MnO}_2$  with Core-shell Structure Obtained by Depositing  $\text{MnO}_2$  Nanoparticles on  $\text{NiO}$  Nanosheets for High-performance Supercapacitor // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. PP. 421–429.
6. **Zhang M. W., Liu W. W., Liang R. L., Tjandra R., Yu A. P.** Graphene Quantum Dot Induced Tunable Growth of Nanostructured  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  Composites for High-performance Supercapacitors // *Sustain. Energy Fuels* 2019. V. 3. PP. 2499–2508.
7. **Zhang X. Y., Li Z., Yu Z. Y., Wei L., Guo X.** Mesoporous  $\text{NiMoO}_4$  Microspheres Decorated by Ag Quantum Dots as Cathode Material for Asymmetric Supercapacitors: Enhanced Interfacial Conductivity and Capacitive Storage // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 505. 144513.
8. **Zhu D., Sun X., Yu J., Liu Q., Liu J. Y., Chen R. R., Zhang H. S., Li R. M., Yu J., Wang J.** Rationally Designed  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$  with 3D Hierarchical Core-shell Structure for Flexible Energy Storage // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 557. PP. 76–83.
9. **Liu Q., Hong X. D., Zhang X., Wang W., Guo W. X., Liu X. Y., Ye M. D.** Hierarchically Structured  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Nanobrushes for High-performance Flexible Asymmetric Supercapacitors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 356. PP. 985–993.
10. **Chen H., Hu H. M., Han F., Liu J. D., Zhang Y. R., Zheng Y. H.**  $\text{CoMoO}_4/\text{bamboo}$  Charcoal Hybrid Material for High-energy-density and High Cycling Stability Supercapacitors // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. 10799–10807.
11. **Masayuki Itagaki, Yasunari Hatada, Isao Shitanda, Kunihiro Watanabe.** Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure. *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. PP. 6255–6262.
12. **Noya Loew, Tomohiro Tanaka, Hikari Watanabe, Isao Shitanda, Masayuki Itagaki.** Electrochemical impedance simulation of porous electrodes with variously shaped pores using 3-dimensional finite element method // *Electrochimica Acta*. 2023. V. 440. 141723.
13. **El Hassane Lahrar, Patrice Simon, Céline Merlet.** Carbon-carbon supercapacitors: Beyond the average pore size or how electrolyte confinement and inaccessible pores affect the capacitance // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155 (18): 184703.
14. **Elhosiny Ali H., Ganesh V., Haritha L., Aboraia A. M., Hegazy H. H., Butova V., Soldatov A. V., Algarni H., Guda A., Zahran H. Y., Khairy Y., Yahia I. S.** Kramers-Kronig analysis of the optical linearity and nonlinearity of nanostructured Ga-doped ZnO thin films, *Optics & Laser Technology*. V. 135. 2021. 106691.
15. **Богуш И. Ю., Плуготаренко Н. К., Мясоедова Т. Н.** Исследование функциональных характеристик мезопористых электродов суперконденсаторов на основе кремний-углеродных пленок // *Журнал технической физики*. 2022. Т. 92, № 12. С. 1833–1843.
16. **Mikhailova T. S., Grigoryev M. N., Myasoedova T. N.** The two-stage electrochemical deposition of a manganese-doped silicon-carbon film onto the silicon (100) substrate [Text] // <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012027>.
17. **Григорьев М. Н., Михайлова Т. С., Мясоедова Т. Н.** Получение кремний-углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрической подложках методом электрохимического осаждения // *Известия ЮФУ. Технические науки*. 2018. № 7(201). С. 56–66.

ООО  
СМП




ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН  
**www.SMD.ru**

электронные компоненты  
**для поверхностного монтажа**

**НОВОЕ В ПРОГРАММЕ ПОСТАВОК**

- Керамические конденсаторы до 100 мкФ
- Синфазные дроссели на ток 10 А

Москва, Ленинградский пр., 80 к. 32; e-mail: sale@smd.ru  
Тел.: (499) 158-7396, (495) 940-6244, (499) 943-8780