

06

## Исследование функциональных характеристик мезопористых электродов суперконденсаторов на основе кремний-углеродных пленок

© И.Ю. Богуш, Н.К. Плуготаренко, Т.Н. Мясоедова

Южный федеральный университет,  
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,  
347928 Таганрог, Россия  
e-mail: inlys@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2022 г.

В окончательной редакции 9 сентября 2022 г.

Принято к публикации 9 сентября 2022 г.

Методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и моделирования годографа импеданса методом эквивалентных схем проведено исследование электродов суперконденсаторов на основе кремний-углеродных пленок, полученных методом электрохимического осаждения из растворов с различным соотношением метанол/гексаметилдисилазан и добавлением солей марганца и никеля. Преобладание мезопор в образцах электродов подтверждено методом функциональной плотности. Согласно исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии, морфология поверхности кремний-углеродных пленок является развитой за счет присутствия трехмерных агломератов и „лиственных“ структур. Моделирование эквивалентных схем показало, что все типы электродов обладают иерархической структурой пор. Показана применимость закона Пейкерта для данного типа электродов для прогнозирования времени разряда электрода.

**Ключевые слова:** пористые электроды, кремний-углеродные пленки, электрохимическая импедансная спектроскопия, модели эквивалентных схем, закон Пейкерта.

DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53751.175-22

### Введение

Гибридные конденсаторы, также известные как суперконденсаторы, представляют собой системы хранения энергии, привлекающие внимание своей очень высокой плотностью мощности, широким диапазоном рабочих температур и большим количеством циклов заряда/разряда [1–4].

В качестве электродов для суперконденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен) и пленочные структуры на основе полианилина [5–8]. В этой связи кремний-углеродные пленки (КУП) [9] выступают в качестве перспективного материала для электродов суперконденсаторов.

Кремний-углеродные пленки демонстрируют способность к накоплению энергии благодаря своей электропроводности, длительному сроку службы, высокой термической и химической стабильности в жестких физико-химических средах [10,11]. Электроды, изготовленные из КУП, могут обеспечить более высокую емкость за счет быстрой и обратимой окислительно-восстановительной реакции [12,13]. Также КУП могут быть модифицированы атомами металлов для достижения лучших свойств электродов.

Материалы на основе углерода, обычно используемые в качестве электродов в суперконденсаторах, могут быть синтезированы с широким спектром морфологий, что

позволяет исследовать взаимосвязи между свойствами электродного материала и электрохимическими характеристиками [14–16]. Пористость электродов оказывает существенное влияние на их емкостные характеристики. Иерархические пористые материалы, содержащие микро-, мезо- и макропоры, обладают улучшенными характеристиками для распределения и накопления энергии благодаря повышенному массопереносу через макропоры и мезопоры и поддержанию удельной площади поверхности на уровне микропор [17,18]. Для интерпретации того, как морфология электрода может влиять на емкостные характеристики суперконденсаторов, используют метод импедансной спектроскопии. Измерение импеданса пористых электродов является мощным инструментом в разработке и определении характеристик электродов, широко используется в практике, и может быть изучено методом эквивалентных схем [19]. Модели импеданса для пористых электродов можно разделить на два типа:

1) моделирование иерархической структуры пор, состоящие из многоуровневой системы накопления и хранения заряда [20];

2) многомасштабная модель импеданса для пористых электродов с фрактальной структурой [21].

В нашей работе мы предполагаем, что кремний-углеродные электроды обладают иерархической струк-

турой пор с двумя типами: транспортными порами и порами хранения [20].

В предыдущих работах [22,23] исследован ряд свойств и показана возможность использования КУП, полученных методом электрохимического осаждения по оригинальной методике авторов, в качестве электродов суперконденсаторов. Синтезированные КУП представляют собой пористые материалы, интересные для применения в этой области благодаря своим структурным характеристикам [24,25].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния состава и пористости на функциональные характеристики (емкость, стабильность, скорость заряда/разряда) электродов на основе КУП, полученных электрохимическим методом из органических растворов разного состава.

## 1. Материалы и методы исследования

### 1.1. Изготовление КУП

„Чистые“ КУП и КУП, легированные атомами металлов, получали методом электрохимического осаждения, описанным в работах [26,27]. Осаждение производилось на подложки из медной фольги размером  $28 \times 12 \times 0.5$  mm, установленной на отрицательном электроде. В качестве катода использовалась пластина из пиролитического графита с чистотой 99.99% и размерами  $4 \times 15 \times 25$  mm. Электрохимическое осаждение КУП проводилось в две стадии: первая стадия включала в себя осаждение „чистой“ КУП из растворов на основе гексаметилдисилазана (ГМДС) и метанола в соотношении 1:1, 1:2 и 1:9 в течение 30 min при напряжении 180 V. Вторая стадия заключалась во введении в раствор солей  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  или  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  в количестве 0.05 mass% и последующем осаждении в течение 5 min при потенциале 40–60 V.

### 1.2. Характеристики материалов

Морфология полученных пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании Nova NanoLab 600 (FEI Company, Нидерланды). Удельная площадь поверхности определялась методом БЭТ. Удельная площадь поверхности и пористость были определены методом функциональной плотности [28]. Изотермы для стандартной адсорбции  $N_2$  измерялись с использованием установки Quantachrome Nova 2000E Surface Area (Quantachrome Instruments, США). Образцы массой приблизительно 0.4 g нагревали до  $200^\circ C$  в вакууме в течение не менее 3 h для удаления адсорбционных частиц, после чего собирали данные об адсорбции  $N_2$  при относительных давлениях от 10 до 0.3 при 77 K (измерения пористости проводились в Центре коллективного пользования Саратовского государственного технического университета).

### 1.3. Электрохимические измерения и моделирование импеданса

Измерения электрохимических характеристик осуществлялись с использованием потенциостата/гальваностата Ellins P-45X при комнатной температуре в растворе 8M NaOH. Условия проведения исследований не способствуют химической деградации электродного материала. Исследования проводились по трехэлектродной схеме. В качестве электрода сравнения использовался коммерческий электрод Ag/AgCl (3M KCl), в качестве противоэлектрода — углеродный электрод.

Электрохимические характеристики КУП измеряли методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скорости сканирования 20–100 mV/s, гальваностатического заряда-разряда при плотности тока 430–860 mA/g и электрохимической импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0.01 Hz до 50 kHz. Контроль характеристик осуществлялся вначале измерений и после циклирования.

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates, предназначенного для построения и анализа данных об импедансе с помощью метода эквивалентных схем.

Общая удельная емкость оценивалась по кривым циклической вольтамперометрии с использованием уравнения

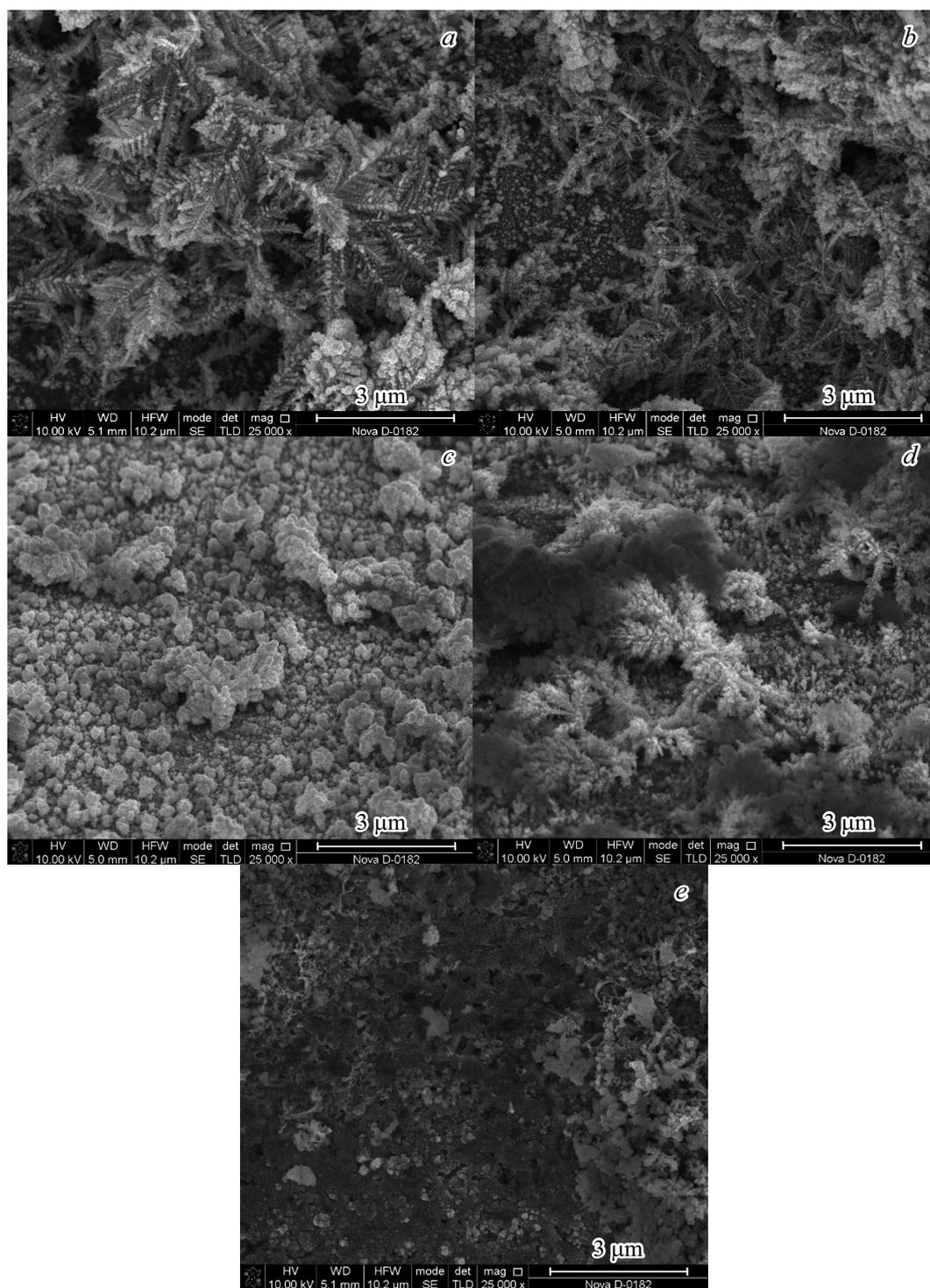
$$C_m = \frac{I}{v \cdot m}, \quad (1)$$

где  $C_m$  — удельная емкость, [F/g],  $I$  — максимальный катодный ток, [A],  $m$  — масса осажденного материала, [g],  $v$  — скорость сканирования, [V/s].

## 2. Результаты и обсуждения

### 2.1. СЭМ исследования и определение пористости

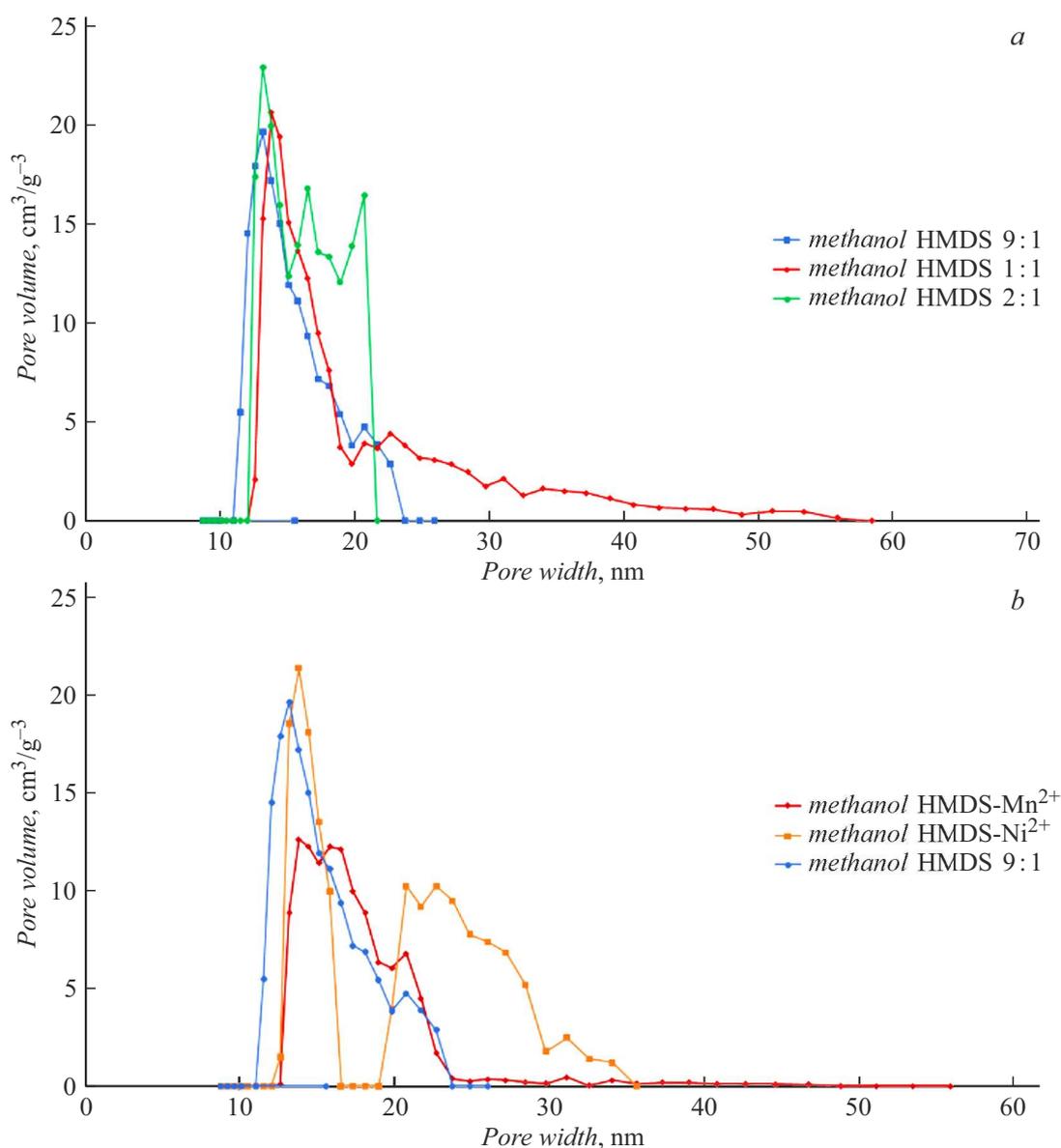
Результаты исследования морфологии поверхности КУП представлены на рис. 1. На рис. 1, *a* можно отчетливо наблюдать, что „чистая“ КУП, осажденная из раствора с соотношением метанол:ГМДС 1:1, обладает „лиственной“ морфологией, состоящей из множества игольчатых нанослоев с незначительными включениями мелких зерен. Увеличение доли метанола в растворе до соотношения метанол:ГМДС 2:1 в растворе приводит к образованию с частичным разрушением „лиственной“ структуры пленки (рис. 1, *b*). При увеличении доли метанола в растворе до соотношения метанол:ГМДС 9:1 (рис. 1, *c*) внешняя морфология КУП полностью изменяется и характеризуется наличием трехмерных агломератов сферической формы. В случае легирования КУП марганцем (рис. 1, *d*) можно увидеть рост трехмерных агломератов и образование игольчатых нанослоев. Поверхность Ni-содержащей КУП (рис. 1, *e*), вероятно,



**Рис. 1.** СЭМ изображения КУП, полученных из растворов: *a* — метанол:ГМДС 1:1; *b* — метанол:ГМДС 2:1; *c* — метанол:ГМДС 9:1; *d* — метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$ ; *e* — метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$ .

покрыта никельсодержащей фазой, как и образцы, полученные аналогично в более раннем исследовании, подтвержденном методом рамановской спектроскопии [23], и имеет пористую структуру с зернами и агломератами. Толщина пленок, измеренная интерферометрическим методом, составила 350–800 нм.

Анализ СЭМ изображений показал, что условия синтеза неоднозначно влияют на морфологию поверхности исследуемых образцов электродов, отсутствуют равномерно распределенные поры, размер которых можно оценить. Хорошо известно, что электродные материалы с более высокой удельной поверхностью и подходя-



**Рис. 2.** Распределение мезопор по размерам КУП, полученных из растворов: *a* — метанол-ГМДС в соотношениях 1:1, 2:1, 9:1; *b* — метанол-ГМДС в соотношении 9:1 „чистый“, с добавлением  $\text{Ni}^{2+}$ , с добавлением  $\text{Mn}^{2+}$ .

щим под конкретный электролит размером пор могут облегчать перенос электронов и ионов, что положительно сказывается на способности накапливать заряд и может значительно ускорить фактическое применение суперконденсаторов [29,30]. Поэтому измерение  $\text{N}_2$ -адсорбции/десорбции было использовано для исследования удельной площади поверхности и распределения пор по размерам КУП. На рис. 2 можно увидеть, что все образцы имеют большое количество мезопор. Размер, объем пор и удельная площадь поверхности представлены в табл. 1.

Наибольшая удельная площадь поверхности по БЭТ наблюдается у марганецсодержащих КУП, в то же время площадь поверхности мезопор у марганецсодержащих

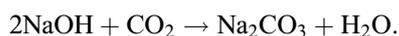
КУП, очевидно, ниже, чем никельсодержащих и „чистых“ КУП, что объясняется выращенными агломератами на поверхности углерода, которые „запирают“ часть пор [30]. Однако они также могут увеличивать площадь контакта между электродом и электролитом для улучшения функциональных характеристик [31]. Ni-содержащие КУП имеют также высокую удельную площадь поверхность (БЭТ). Распределение пор по размерам демонстрирует бимодальное распределение пор. Это подтверждает, что никель в отличие от марганца не взаимодействует с кремний-углеродной матрицей [23]. В образце, полученном из раствора на основе метанола и ГМДС с соотношением 2:1, наблюдается наибольшее значение удельной поверхности мезопор и микропор.

Таблица 1. Результаты анализа порозиметрии

Состав раствора для получения КУП	Удельная площадь поверхности, БЭГ, $\text{m}^2 \text{g}^{-3}$	Удельная площадь поверхности мезопор, $\text{m}^2 \text{g}^{-3}$	Средний размер мезопор,	Объем пор, $\text{cm}^3/\text{g}$	Удельная площадь поверхности микропор, $\text{m}^2 \text{g}^{-3}$	Средний размер микропор, nm	Объем микропор, $\text{cm}^3/\text{g}$
Метанол:ГМДС 1:1	133	72	58	$1.36 \cdot 10^{-4}$	50	2	$7.7 \cdot 10^{-5}$
Метанол:ГМДС 2:1	134	83	22	$1.37 \cdot 10^{-4}$	131	1.7	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Метанол:ГМДС 9:1	118	69	26	$1.04 \cdot 10^{-4}$	58	1.7	$6 \cdot 10^{-5}$
Метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$	165	51	56	$8.758 \cdot 10^{-5}$	36	2.1	$4.8 \cdot 10^{-5}$
Метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$	150	70	36	$1.43 \cdot 10^{-4}$	83	2	$1.1 \cdot 10^{-4}$

## 2.2. Исследование функциональных характеристик и моделирование

На рис. 3 изображены кривые циклических вольт-амперограмм (ЦВА) при скорости сканирования 20–100  $\text{mV/s}$  с окном потенциала 0–0.5 V. Очевидно, что формы кривых ЦВА не показывают заметных изменений даже при скорости сканирования 100  $\text{mV/s}$ , подтверждая, что электроды обладают быстрой характеристикой переноса заряда и удовлетворительной скоростью. Для всех образцов наблюдается набор окислительно-восстановительных пиков в результате обратимой окислительно-восстановительной реакции, которая происходит на поверхности электродных материалов. Для „чистых“ КУП пики практически незаметны, в то время как высота пика увеличивается при введении металлов в пленку, особенно в образце с добавлением никеля. Механизм реакции может быть представлен следующей схемой [23]:



Чтобы понять механизмы хранения заряда, был проведен степенной анализ при потенциале 0.5 V [32]:

$$i(v) = av^\beta, \quad (2)$$

где  $i$ ,  $v$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — плотность тока, скорость сканирования и произвольные константы соответственно. Значение  $\beta$  имеет два четко определенных условия:  $\beta = 0.5$  указывает на общий диффузионно-контролируемый процесс фарадеевских реакций на поверхности электрода, а  $\beta = 1.0$  указывает на то, что процесс хранения заряда носит емкостный характер. Для исследуемых образцов расчетное среднее значение  $\beta$  варьируется от 0.75 до 0.97, таким образом доминирует вклад в накопление емкостного заряда, поскольку  $\beta$  близко к единице [21].

Значение удельной емкости до и после циклирования были оценены по кривым ЦВА (рис. 4) с помощью уравнения (1).

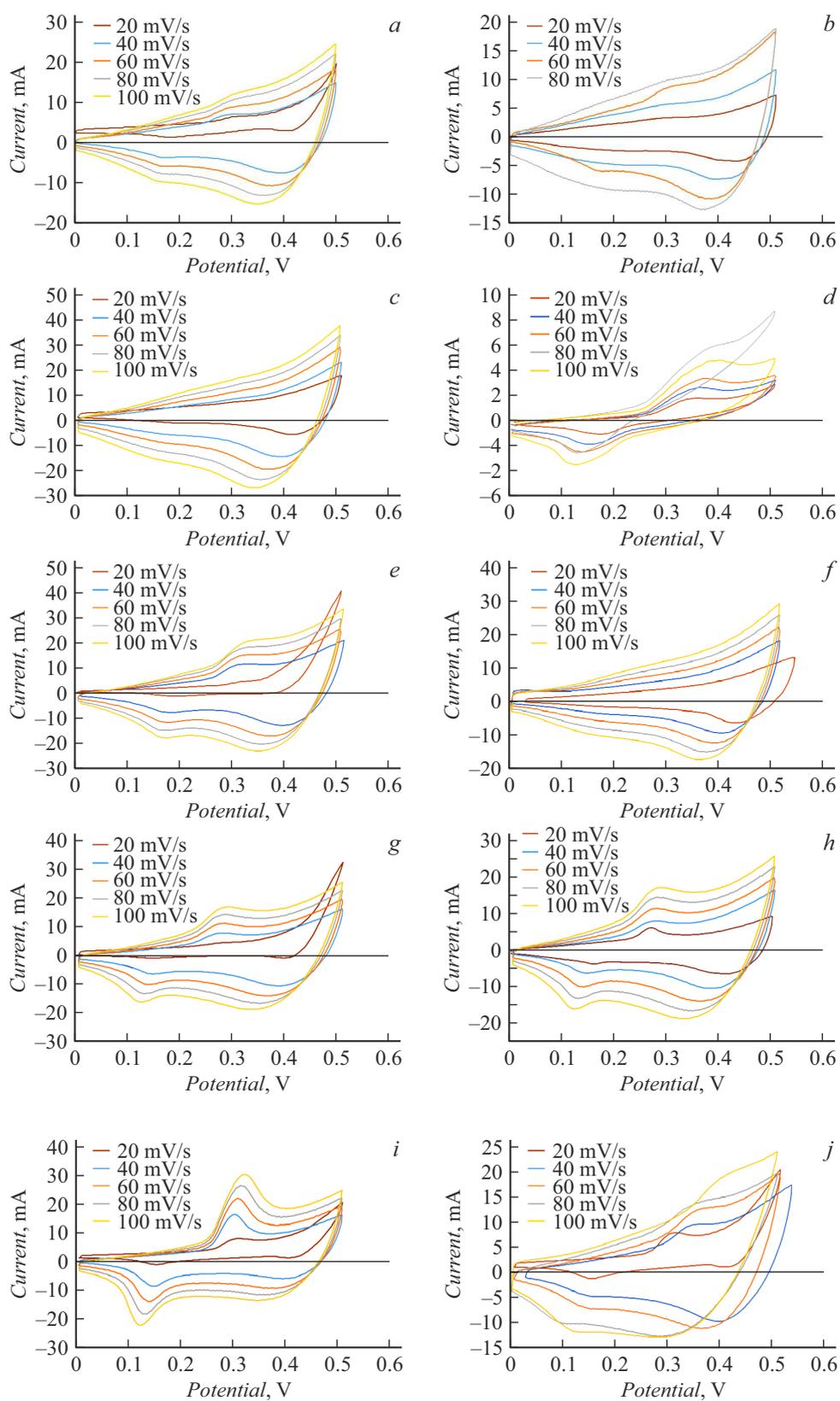
Наибольшая удельная емкость до проведения исследований наблюдается у пленок, полученных из растворов на основе метанола и ГМДС с соотношением 2:1. Она уменьшается с 516 до 209  $\text{F/g}$ . (удерживание 81.4%).

Таблица 2. Сохранение и удерживание удельной емкости

Состав раствора для получения КУП	Удерживание удельной емкости, %	Сохранение удельной емкости, %
Метанол:ГМДС 1:1	79.6	70.9
Метанол:ГМДС 2:1	81.4	17.4
Метанол:ГМДС 9:1	79.1	74.85
Метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$	83.6	86.62
Метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$	83.5	91.6

Для  $\text{Mn}$ -содержащих КУП удельная емкость снижается с 471 до 207  $\text{F/g}$  (удерживание 83.6%) при скоростях сканирования от 20 до 100  $\text{mV/s}$  соответственно, что свидетельствует о хорошей скоростной способности данных пленок. Впоследствии циклические характеристики электродов были протестированы после проведения 450 циклов заряда/разряда, как показано на рис. 4, *b* (см. также табл. 2). Сохранение удельной емкости для  $\text{Mn}$ -содержащих и  $\text{Ni}$ -содержащих КУП составляет 86.62 и 91.6% соответственно. Это подтверждает, что пористая структура обладает хорошей циклической стабильностью [32]. В то же время удельная емкость для образца, полученного из раствора на основе метанола и ГМДС с соотношением 2:1, значительно падает после проведения экспериментов и составляет 17.4%, и это может быть связано с тем, что в данном типе электродов преобладает микропористая структура, которая в процессе эксплуатации электрода разрушается [33].

Кривые заряда/разряда мезопористых КУП при различных значениях плотности тока показаны на рис. 5. Время заряда/разряда значительно выше для образца, полученного из раствора на основе метанола и ГМДС с соотношением 2:1, что дополнительно указывает на повышенную удельную емкость и больший объем пор. Разрядные кривые КУП обладают нелинейным характером, что подтверждает их псевдоемкостную природу. В случае с КУП, легированными марганцем и никелем, наличие заметных полков (особенно в случае с никелем) на разрядной кривой свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных реакций в соответствии с кривыми ЦВА [27]. Для „чистых“ КУП заметные полки отсутствуют, что указывает на то, что



**Рис. 3.** ЦВА образцов до и после 450 циклов заряд/разряд для электродов, полученных из растворов: *a* — метанол:ГМДС 1:1 до; *b* — метанол:ГМДС 1:1 после; *c* — метанол:ГМДС 2:1 до; *d* — метанол:ГМДС 2:1 после; *e* — метанол:ГМДС 9:1 до; *f* — метанол:ГМДС 9:1 после; *g* — метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$  до; *h* — метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$  после; *i* — метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$  до; *j* — метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$  после.

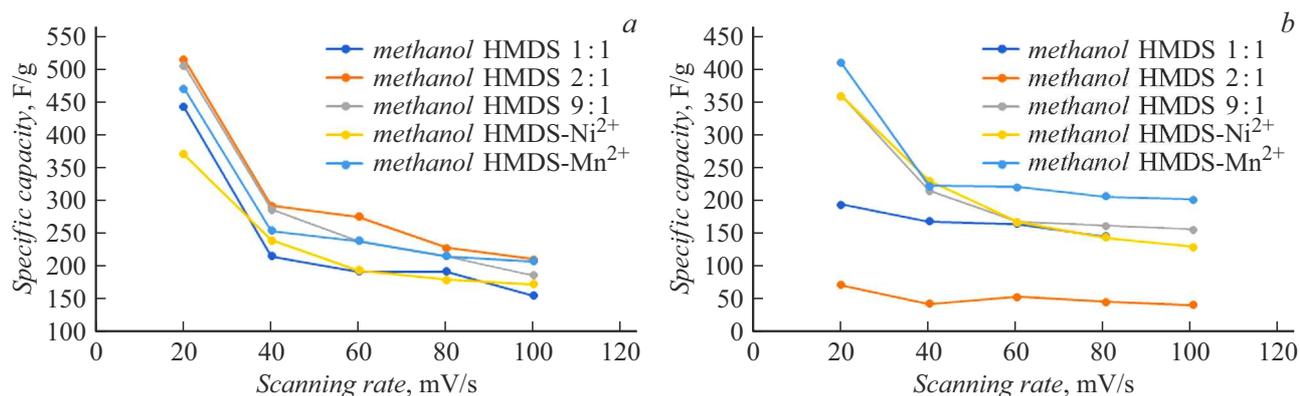


Рис. 4. Зависимость удельной емкости от скорости сканирования: *a* — до проведения исследований; *b* — после 450 циклов заряда/разряда.

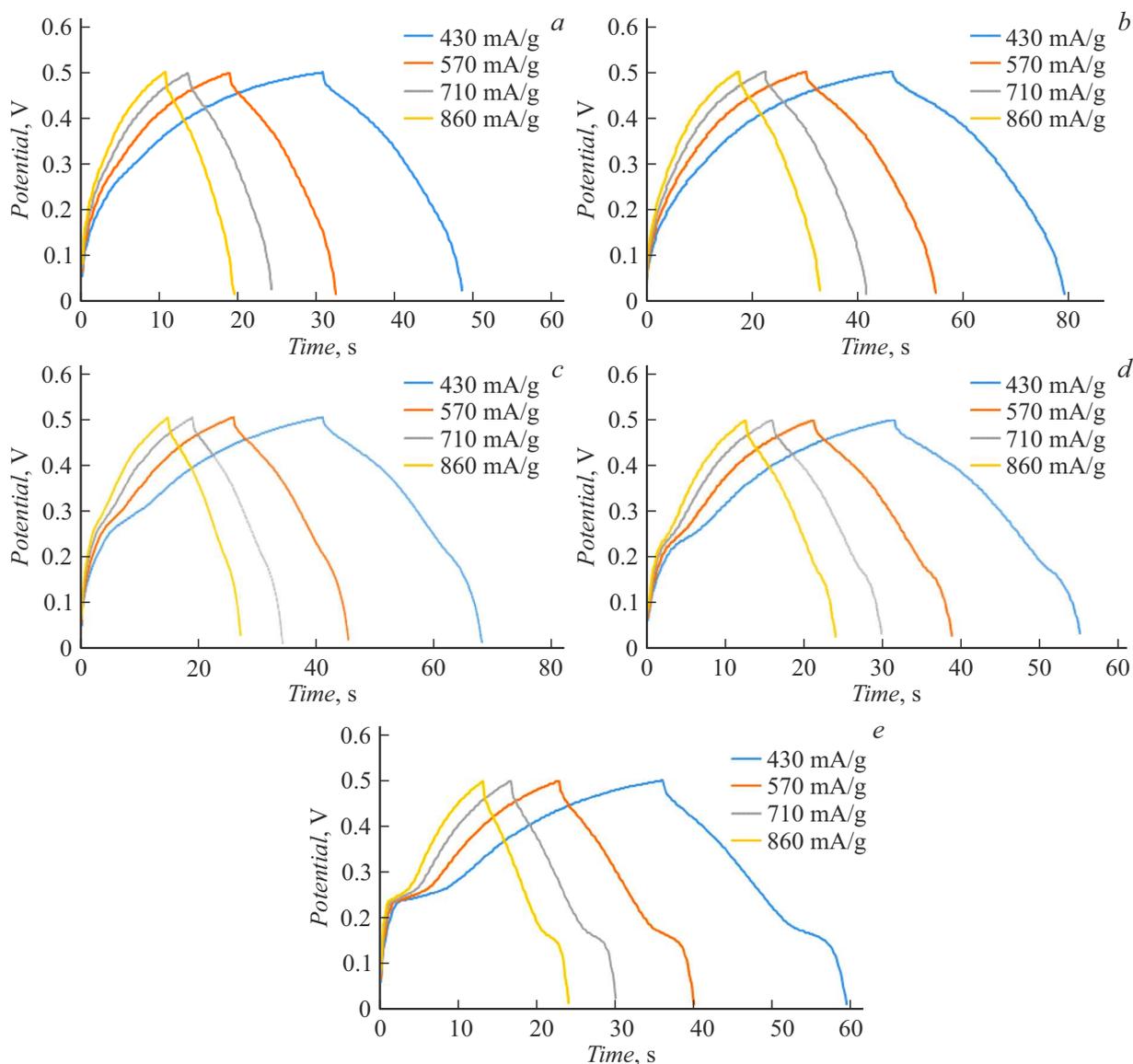


Рис. 5. Кривые заряда/разряда при различных значениях плотности тока для электродов, полученных их растворов: *a* — метанол:ГМДС 1:1; *b* — метанол:ГМДС 2:1; *c* — метанол:ГМДС 9:1; *d* — метанол:ГМДС-Mn<sup>2+</sup>; *e* — метанол:ГМДС-Ni<sup>2+</sup>.

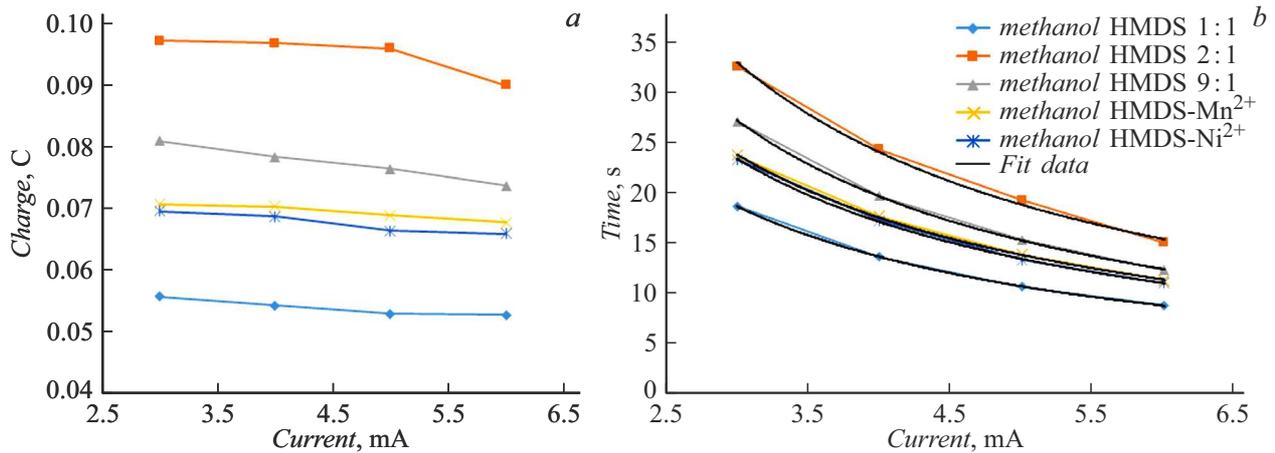


Рис. 6. Соотношение между доставляемым зарядом и током разряда (а); экспериментальные и прогнозные разрядные кривые (b).

первостепенным процессом является разряд двойного электрического слоя, формирующегося на поверхности материала при заряде.

Влияние физических свойств электродов суперконденсаторов на доставляемый заряд было проведено с применением закона Пейкерта. [34]. Этот эмпирический закон гласит, что доставленный заряд батареи зависит от разрядного тока: чем больше разрядный ток, тем меньше доставленный заряд, поскольку  $k > 1$ :

$$Q = I^k t, \quad (3)$$

где  $Q$  — доставляемый заряд,  $I$  — ток разряда,  $t$  — время разряда,  $k$  — постоянная Пейкерта, которая является безразмерной и эмпирической.

Взаимосвязь между током разряда и доставляемым зарядом для исследуемых образцов приведена на рис. 6.

Из рис. 6, а видно, что применение закона Пейкерта для данного случая обоснованно, поскольку соотношение между доставляемым зарядом и током разряда одинаково для всех образцов: доставляемый заряд увеличивается при уменьшении разрядного тока. Данная закономерность объясняется законами макрокинетики и может быть обусловлена совокупным воздействием трех аспектов физики электродов: структуры пористого электрода, перераспределения заряда и саморазряда.

Из этого следует, что время разряда электродов можно предсказать с помощью уравнения. Для прогнозирования времени разряда электродов уравнение (3) выглядит следующим образом:

$$t = Q/I^k. \quad (4)$$

На рис. 6, b показаны экспериментальное и прогнозное время разряда. Коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2$  для всех случаев находился не ниже 0.99, что говорит о наилучшем соответствии спрогнозированных данных. Величина относительной погрешности спрогнозированных данных составляет не более 3%, что, как

Таблица 3. Определение константы Пейкерта для образцов электродов

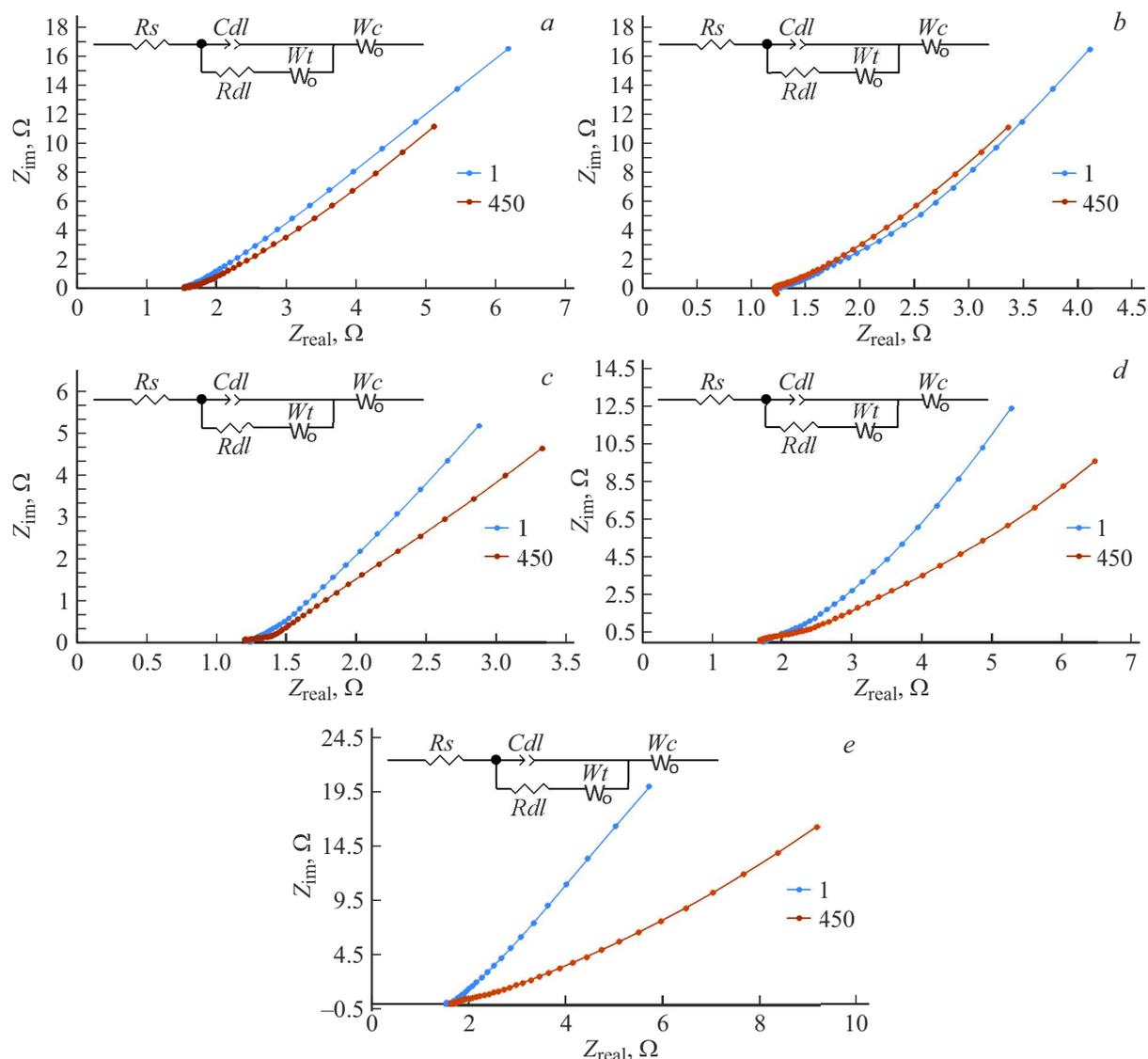
Состав раствора для получения КУП	$k$
Метанол:ГМДС 1:1	1.095
Метанол:ГМДС 2:1	1.130
Метанол:ГМДС 9:1	1.084
Метанол-ГМДС-Mn <sup>2+</sup>	1.063
Метанол-ГМДС-Ni <sup>2+</sup>	1.083

правило, достаточно для практических расчетов. Полученные значения константы Пейкерта представлены в табл. 3. Значения  $k$  больше единицы указывают на то, что емкость будет уменьшаться по мере увеличения тока.

Из данных в табл. 3 можно увидеть, что постоянная Пейкерта у образцов с большей удельной площадью поверхности мезопор (табл. 1) немного выше, что также указывает на то, что данные типы электродов обладают более пористой структурой [34].

Для изучения импеданса мезопористых электродов были проведены эксперименты по измерению спектров электрохимического импеданса (ЭИС). Важно отметить, что мы измеряли характеристики до и после 450 циклов заряд/разряд. Это позволило изучить влияние активации пор на измеренный импеданс электродов.

На рис. 7 показаны результаты ЭИС для исследуемых образцов электродов. Преимущественно линейные графики Найквиста без полукруга в высокочастотной области показывают, что переноса заряда этих рабочих электродов достаточно для применения в суперконденсаторах. Низкочастотная часть графиков Найквиста показывает отклонение от вертикальной линии, которое является результатом неидеального емкостного поведения [35] из-за пористости пленок. По профилям графиков Найквиста после 450 циклов для Mn-содержащих и Ni-содержащих КУП высокочастотной области можно



**Рис. 7.** Спектры электрохимического импеданса, записанные для электродов, полученных их растворов: *a* — метанол:ГМДС 1:1; *b* — метанол:ГМДС 2:1; *c* — метанол:ГМДС 9:1; *d* — метанол-ГМДС- $\text{Mn}^{2+}$ ; *e* — метанол-ГМДС- $\text{Ni}^{2+}$ .

наблюдать полукруг, за которым следует прямая линия с фазовым углом  $\sim 45^\circ$ , что согласуется с теорией об иерархической пористости, предложенной в работе [36]. Для образцов „чистых“ КУП, полученных из растворов с соотношением метанол:ГМДС 2:1, после 450 циклов разряда наблюдается появление индуктивности, которая может объясняться влиянием тонкого побочного слоя реакций заряд/разряд [37].

Для дальнейшей интерпретации характеристик электродов, были сопоставлены данные ЭИС с предложенной линейной моделью электрохимического импеданса, рассмотренной в работе [36]. Данная модель (рис. 7, вставка) предполагает, что пористые электроды обладают двумя типами пор: „транспортными“ и порами „хранения“. Эквивалентная схема содержит:  $R_s$  — внутреннее сопротивление ячейки, связанное с протеканием реакции на границе электрод/электролит,  $C_{dl}$  — емкость

двойного электрического слоя,  $R_{dl}$  — сопротивление переноса заряда.  $W_t$  — открытый элемент Варбурга, отвечающий за сопротивление  $(W_t - R_t)$  и емкость  $(W_t - C_t)$  транспортных пор,  $W_c$  — открытый элемент Варбурга, отвечающий за сопротивление  $(W_s - R_s)$  и емкость  $(W_s - C_s)$  пор хранения. Моделирование кривых осуществлялась с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates. Рассчитанные модельные параметры представлены в табл. 4.

По результатам моделирования наблюдались заметные изменения сопротивления переноса заряда.  $R_{dl}$  для всех образцов значительно уменьшается при увеличении количества циклов. Такое поведение объясняется кинетикой адсорбированных ионов при образовании внешних/внутренних слоев двойного электрического слоя [38]. Кроме того, емкость также уменьшается при увеличении количества циклов заряда. Это

Таблица 4. Модельные параметры для эквивалентных схем

Состав раствора для получения КУП	Количество циклов	$R_s, \Omega$	$Cdl, F^{-3}$	$Rdl, \Omega$	$Wt-Rt, \Omega$	$Wt-Ct, F^{-3}$	$Ws-Rs, \Omega$	$Ws-Cs, F^{-5}$
Метанол:ГМДС 1:1	1	1.549	7.8	1.012	7.02	15	0.00015	2.7
Метанол:ГМДС 1:1	450	1.53	1.7	0.88	0.70	3.1	0.0024	42
Метанол:ГМДС 2:1	1	1.247	91	6.47	4.52	34	0.0019	3.3
Метанол:ГМДС 2:1	450	1.228	82	3.97	1.27	16	0.0035	23
Метанол:ГМДС 9:1	1	1.543	48	1.21	5.15	9.1	0.00016	5.7
Метанол:ГМДС 9:1	450	1.52	58	1.16	0.66	6.3	0.0024	42
Метанол-ГМДС-Mn <sup>2+</sup>	1	1.74	76	4.095	48.2	108	0.0022	6.8
Метанол-ГМДС-Mn <sup>2+</sup>	450	1.629	23	3.582	32.5	105	0.0049	18
Метанол-ГМДС-Ni <sup>2+</sup>	1	1.571	63	3.78	22.4	13	0.000206	5.8
Метанол-ГМДС-Ni <sup>2+</sup>	450	1.608	14	0.89	7.33	22	0.00074	12

в основном вызвано ускорением реакций адсорбции и скоростью диффузии, вызванной большим дифференциальным потенциалом [39]. Емкость двойного электрического слоя для образцов, полученных из растворов на основе метанола и ГМДС с соотношением 2:1, и образцов с добавлением марганца и никеля значительно выше, это согласуется с большей площадью поверхности образцов, а также большим объемом пор (табл. 1). Для образца на основе метанола и ГМДС 2:1 емкость двойного электрического слоя меняется незначительно после 450 циклов заряд разряда, что подтверждают относительно стабильные графики ЭИС (рис. 7, b).

По данным табл. 4 можно сделать вывод, что измеренный импеданс образцов до проведения исследований демонстрирует характеристики с достаточно малым сопротивлением пор хранения ( $R_s$  в 4 раза меньше  $Rt$ ), в то же время после 450 циклов зарядов/разрядов наблюдается увеличение сопротивления пор хранения и уменьшением сопротивления в транспортных порах, что объясняется тем, что происходит активации более глубоких уровней пор [40]. Во-вторых, сопротивление транспортных пор в основном отвечает за миграцию ионов электролита в пористую структуру. Для „чистых“ КУП было определено самое низкое значение сопротивления транспортных пор ( $5.15 \Omega$ ), что ясно свидетельствует о выгодном вкладе его большой площади поверхности и мезопористости в обеспечение подходящей миграции и доступности ионов. Высокое сопротивление, полученное для Ni-содержащих КУП ( $22.41 \Omega$ ), несмотря на примерно равную площадь поверхности, согласуется с бимодальным распределением пор (рис. 2). Добавление марганца также привело к высоким значениям сопротивления транспортных пор ( $48.29 \Omega$ ), что согласуется с большей площадью поверхности.

Результаты моделирования также показали увеличение сопротивления пор хранения примерно на 85.6% для всех образцов. Эти данные свидетельствуют о том, что при увеличении количества циклов заряд/разряда активируется значительное количество новых нанометровых особенностей (новые поры хранения) [38].

Данные моделирования и экспериментальные данные хорошо согласуются, коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2$  для всех электродов составляет более 0.98, что говорит о валидности подобранной эквивалентной схемы.

## Заключение

Электроды на основе КУП, полученных из растворов метанола и ГМДС с соотношением 2:1, имеют наибольшую площадь поверхности мезопор и микропор, определенную по методу функциональной плотности, но высокая удельная емкость таких электродов не сохраняется в процессе эксплуатации электрода, что может быть связано с разрушением структуры микропор. Для электродов на основе Ni-содержащих КУП, демонстрирующих бимодальное распределение пор, сохранение удельной емкости максимально. Наибольшая удельная площадь поверхности по БЭТ была обнаружена у марганецсодержащих КУП. Для данного типа электродов возможно прогнозирование времени разряда электрода по закону Пейкерта.

Моделирование годографов импеданса методом эквивалентных схем показало, что все типы электродов описываются одной электрической схемой и обладают иерархической структурой пор. В процессе эксплуатации электродов после 450 циклов заряд/разряда происходит активация более глубоких пор хранения, что приводит к увеличению сопротивления пор хранения примерно на 85.6%. Графики Найквиста показывают, что переноса заряда этих рабочих электродов достаточно для применения в суперконденсаторах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что уменьшение соотношения метанола и ГМДС в растворе при получении КУП методом электрохимического осаждения приводит к более развитой структуре пор, но она разрушается в процессе эксплуатации электрода. Наиболее перспективными для создания электродов суперконденсаторов являются никельсодержащие КУП, которые отличаются бимодальным распределением пор

и сохраняют емкость в течение продолжительного количества циклов заряда/разряда.

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.J. Chen, J.Y. Wang, H.J. Tang, Y. Yang, B. Wang, H.J. Zhao, D. Wang. *Inorg. Chem. Front.*, **3**, 1065 (2016). DOI: 10.1039/C6QI00083E
- [2] J. Li, G. Zhang, C. Fu, L. Deng, R. Sun, C.-P. Wong. *J. Power Sources*, **345**, 146 (2017).
- [3] K. Parida, V. Bhavanasi, V. Kumar, J. Wang, P.S. Lee. *J. Power Sources*, **342**, 70 (2017).
- [4] X.X. Zhao, R.B. Yu, H.J. Tang, D. Mao, J. Qi, B. Wang, Yu Zhang, H. Zhao, W. Hu, D. Wang. *Adv. Mater.*, **29**, 1700550 (2017). DOI: 10.1002/adma.201700550
- [5] H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang, R. Fuchs, X. Jiang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(20), 10886 (2015). DOI: 10.1021/acsami.5b02024
- [6] D.K. Basa, G. Ambrosone, U. Coscia, A. Setaro. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5528 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.09.042
- [7] T. Qin, Z. Wan, Z. Wang, Y. Wen, M. Liu, S. Peng, D. He, J. Hou, F. Huang, G. Cao. *J. Power Sources*, **336**, 455 (2016). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.003
- [8] D.-H. Liu, W.-H. Li, H.-J. Liang, H.-Y. Lü, J.-Z. Guo, J. Wang, X.-L. Wu. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15797 (2018).
- [9] P. Zhou, L. Chen, M. Zhang, Q. Huang, C. Cui, X. Li, L. Wang, L. Li, C. Yang, Y. Li. *J. Alloys Compd.*, **797**, 826 (2019).
- [10] Y. Zhao, W. Kang, L. Li, G. Yan, X. Wang, X. Zhuang, B. Cheng. *Electrochim. Acta.*, **207**, 257 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.003
- [11] C.B. Amara, H. Hammami, S. Fakhfakh, A. Kallel. *J. Electron. Mater.*, **50** (10), 5915 (2021). DOI: 10.1007/s11664-021-09129-7
- [12] F. Naseri, S. Karimi, E. Farjah, E. Schaltz. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **155**, 111913 (2022). DOI: 10.1016/j.rser.2021.111913
- [13] X.B. Yan, B.K. Tay, G. Chen, S.R. Electrochem. Commun., **8** (5), 734 (2006).
- [14] H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang, R. Fuchs, X. Jiang. *Appl. Mater. Int.*, **7** (20), 10886 (2015).
- [15] C.-H. Chang, B. Hsia, J.P. Alper, S. Wang, L.E. Luna, C. Carraro, S.-Y. Lu, R. Maboudian. *ACS Appl. Mater. Int.*, **7** (48), 26658 (2015).
- [16] X.-Z. Ding, B.K. Tay, S.P. Lau, P. Zhang, X.T. Zeng. *ARC Thin Solid Films*, **408** (1–2), 183 (2002).
- [17] D. Gruet, B. Delobel, D. Sicsic, I.T. Lucas, V. Vivier. *Electrochim. Acta*, **295**, 787 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.10.115
- [18] Q.-A. Huang, Yu Li, K.-Ch. Tsay, Ch. Sun, Ch. Yang, L. Zhang, J. Zhang. *J. Power Sources*, **400**, 69 (2018). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.108
- [19] M.-L. Tremblay, M.H. Martin, C. Lebouin, A. Lasia, D. Guay. *Electrochim. Acta*, **55** (21), 6283 (2010). DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.006
- [20] И.А. Маркевич, Н.А. Дрокин, Г.Е. Селютин. *ЖТФ*, **89** (9), 1400 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48066.42-19 [I.A. Markevich, G.E. Selyutin, N.A. Drokin. *Tech. Phys.*, **64** (9), 1324 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219090093]
- [21] А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.А. Томасов, А. Краснова, Н.К. Зеленина. *ЖТФ*, **89** (6), 893 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47637.203-18 [A.A. Nechitailov, N.V. Glebova, A.A. Tomasov, A. Krasnova, N.K. Zelenina. *Tech. Phys.*, **64** (6), 839 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219060136]
- [22] N.K. Plugotarenko, T.N. Myasoedova, I.Y. Bogush. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **135**, 106121 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106121
- [23] T.N. Myasoedova, M.N. Grigoryev, T.S. Mikhailova. *J. Alloys. Compounds*, **855** (2), 157504 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157504
- [24] P.S. Fernández, A. Arenillas, E.G. Calvo, J.A. Menéndez, M.E. Martins. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(13), 10249 (2012). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.154
- [25] E.H. Lahrar, P. Simon, C. Merlet. *The J. Chem. Ph.*, **155** (18), 184703 (2021). DOI: 10.1063/5.0065150
- [26] M.N. Grigoryev, T.N. Myasoedova, T.S. Mikhailova. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1124**, 081043 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1124/8/081043
- [27] N.K. Plugotarenko, T.N. Myasoedova, M.N. Grigoryev, T.S. Mikhailova. *Nanomaterials*, **9** (12), 1754 (2019). DOI: 10.3390/nano9121754
- [28] F. Stoeckli, T.A. Centeno. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6865 (2013). DOI: 10.1039/c3ta10906b
- [29] M.S. Javed, S. Shoaib, Ahmad Shah, S. Hussain, Sh. Tan, W. Mai. *Chem. Eng. J.*, **382**, 122814 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.122814
- [30] X. Zhang, X. Zhang, X. Sun, Y. An, Sh. Song, Ch. Li, K. Wang, F. Su, Ch.-M. Chen, F. Liu, Zh.Sh. Wu, Y. Ma. *J. Power Sources*, **488**, 229454 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229454
- [31] R.K. Kalluri, M.M. Biener, M.E. Suss, M.D. Merrill, M. Stadermann, J.G. Santiago, T.F. Baumann, J. Biener, A. Striolo. *Chem. Phys.*, **15**, 2309 (2013). DOI: 10.1039/C2CP43361C
- [32] J. Jagiello, A. Chojnacka, S.E.M. Pourhosseini, Z. Wang, F. Beguin. *Carbon*, **178**, 113 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.02.098
- [33] T.-Yu. Yi, Ch.-W. Tai, Ch.-Ch. Hu. *J. Power Sources*, **501**, 230029 (2021). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230029
- [34] M.D. Stoller, R.S. Ruoff. *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1294 (2010). DOI: 10.1039/C0EE00074D
- [35] M.S. Javed, S. Shoaib Ahmad Shah, Sh. Hussain, Sh. Tan, W. Mai. *Chem. Eng. J.*, **382**, 122814 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.122814
- [36] D. Cericola, M.E. Spahr. *Electrochim. Acta*, **191**, 558 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.121
- [37] N. Devillers, S. Jemei, M.C. Péra, D. Bienaimé, F. Gustin. *J. Power Sources*, **246**, 596 (2014).
- [38] M.E. Suss, Th.F. Baumann, M.A. Worsley, K.A. Rose, Th.F. Jaramillo, M. Stadermann, J.G. Santiago. *J. Power Sources*, **241**, 266 (2013). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.178
- [39] J. Kang, J. Wen, Sh.H. Jayaram, A. Yu, X. Wang. *Electrochim. Acta*, **115**, 587 (2014). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.002
- [40] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfelds, T. Thien, D. Wijaya, D.U. Sauer. *J. Power Sources*, **196** (1), 573 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.028