

## ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО МАССИВА НАНОТРУБОК ОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

© 2023 г. А. А. Адамович<sup>1</sup>, М. Ю. Махмуд-Ахунов<sup>1,\*</sup>, И. О. Явтушенко<sup>1</sup>, В. Н. Голованов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия

\*E-mail: maratmau@mail.ru

Поступила в редакцию 01.09.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 11.11.2022 г.

Рассмотрены особенности создания суперконденсаторов на основе нанотрубок анодного оксида титана, модифицированных слоем проводящего полимера – эмералдиновой формы полианилина. На основе наноструктурированных электродов, полученных методом анодной обработки титановой подложки в растворе этиленгликоля и фторида аммония с последующим нанесением слоя полианилина, сформированы многослойные твердотельные емкостные системы. На основе анализа вольтамперограмм определена емкость наноструктурированных систем  $4.38 \text{ мФ/см}^2$ . Рассмотрены особенности влияния структуры анодно-формируемого оксида на емкостные характеристики системы. Установлено, что в результате полиморфного превращения аморфного анодного оксида титана в кристаллический при изотермическом отжиге вольтамперограмма исследуемых систем принимает форму, близкую к идеальной прямоугольной, а емкость увеличивается в 2 раза. На основе данных импедансной спектроскопии исследуемых образцов построена схема замещения и определены резистивные и емкостные характеристики сформированных суперконденсаторов.

DOI: 10.56304/S199272232306002X

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые материалы характеризуются специфическими физико-химическими свойствами. Высокоразвитая поверхность таких материалов открывает перспективы их использования при создании литий-ионных аккумуляторов [1], в катализе [2], датчиках [3] и др. Нанопористые материалы, в том числе металлы, могут быть получены различными методами, например селективным травлением бинарных систем [4], динамическим шаблонированием водородных пузырьков [5] и др. Что касается диэлектрических материалов и покрытий, то простым и распространенным методом их формирования является метод электрохимической анодной обработки. Подобная обработка, например, титана приводит к формированию слоя упорядоченных нанотрубок оксида, используемых, в частности, при создании суперконденсаторов. Большинство работ в данном направлении сосредоточено на исследованиях электролитических конденсаторов с различными технологическими операциями по модификации нанотрубок, например путем катодного восстановления [6], обработкой в водородной плазме [7], легированием азотом или водородом [8] и т.д. Однако получаемые характеристики структури-

рованных электродов не позволяют судить об их эффективности при создании твердотельных суперконденсаторов, представляющих большой практический интерес. К тому же возможность простого варьирования параметрами формируемых нанотрубок анодного оксида титана (высота, диаметр, состав и т.п.) является более перспективной в сравнении с твердотельными суперконденсаторами на основе углеродных, металлоорганических, кремниевых и других наноструктур, отличающихся более сложными и дорогими технологическими операциями по их синтезу [9–11].

В настоящей работе рассмотрим особенности применения модифицированных полианилином нанотрубок оксида титана при создании твердотельных суперконденсаторов.

### МЕТОДЫ

Слои нанотрубок оксида титана в исходном состоянии формировали методом анодного окисления титановой фольги в растворе на основе этиленгликоля с содержанием 0.8 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$  и 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  при 60 В в течение 60 мин. Часть образцов для превращения аморфного анодного оксида в кристаллический подвергали изотермиче-

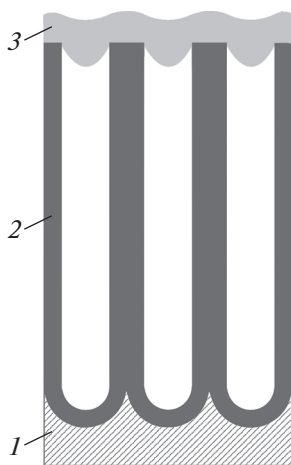


Рис. 1. Схема одного из симметричных электродов исследуемых суперконденсаторов: 1 – подложка Ti, 2 – нанотрубки оксида титана, 3 – слой полианилина.

скому отжигу в воздушной атмосфере при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 120 мин [12].

Каждый электрод химическим методом покрывали слоем эмералдиновой формы полианилина (толщина  $\sim 120$  нм), за счет смешивания раствора анилина и персульфата аммония в соотношении 1:1 (рис. 1). Прослойкой между электродами служил раствор поливинилового спирта с 3.4 М ортофосфорной кислоты. Оценку параметров исследуемой системы проводили методом циклической вольтамперометрии на импульсном потенциостате-гальваностате P-45X (Elins, Россия) в интервале  $-0.5-0.5$  В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Спектры импеданса снимали в диапазоне частот от 0.1 Гц до 50 кГц с амплитудой 50 мВ. Для их анализа использовали программное обеспечение EIS Spectrum Analyzer на основе алгоритма Левенберга–Маркварда с минимизацией амплитуды. Контроль параметров пористых структур проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке PHENOM PRO-X (PHENOM, Нидерланды).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Электролит, используемый для получения нанотрубок оксида титана, во многом определяет характеристики формируемых структур на поверхности металла. В работе проводили анализ структур, полученных с использованием раствора на основе этиленгликоля. В сравнении с водными растворами использование такого рода растворителя в системах с малым содержанием воды или безводных приводит к формированию более толстых оксидных пленок с большим диаметром нанотрубок [13].

На рис. 2а приведен типичный снимок поверхности анодного оксида титана, состоящего из

упорядоченного массива нанотрубок. Видно, что поверхность состоит из областей с упорядоченным расположением трубок, средний диаметр пор согласно РЭМ-изображению  $\sim 100$  нм. Проводимый для части образцов после анодного окисления изотермически отжиг значительно не повлиял на морфологию поверхности оксида, оставив лишь более четкое разделение рядом расположенных нанотрубок. На рис. 2б представлена структура поверхности электрода после химического нанесения нанослоя полианилина.

Развитая за счет формирования нанотрубок оксида поверхность титана увеличивает эффективную площадь электрода, что в результате может привести к значительному увеличению емкости конденсатора на его основе. Действительно, как показал анализ вольтамперограмм исследуемых систем (рис. 3), емкость конденсаторов на основе нанотрубок в исходном состоянии составила  $4.38$  мФ/см<sup>2</sup>. Последующий отжиг нанотрубок оксида титана при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  приводит к их полиморфному переходу из аморфного в кристаллическое состояние, в результате чего форма вольтамперограмм приближается к идеальной, а емкость исследуемой системы увеличивается и составляет  $8.95$  мФ/см<sup>2</sup>. Использование нанотрубок оксида титана в электролитических конденсаторах, подвергнутых помимо нанесения слоя полианилина дополнительной модификации различного рода, обеспечивает стабильность при циклировании, приводит к уменьшению сопротивления переносу зарядов и увеличению их плотности [6–8]. Значение емкости подобных структур в зависимости от степени модификации может достигать  $\sim 6-7$  мФ/см<sup>2</sup> [7], что меньше значения, полученного в настоящей работе для твердотельного конденсатора, более чем на 20%.

По данным импедансной спектроскопии была проведена оценка влияния структуры функциональных слоев исследуемых систем на основные емкостные параметры. Диаграммы Найквиста носят типичный вид и для систем с анодным оксидом титана (рис. 4, кривая 1) – имеют участок с близкой к полуокружности формой, характеризующей фарадеевское сопротивление  $r$ . Что касается электродов на основе нанотрубок оксида титана, подвергнутых отжигу, то, как было отмечено выше, системы на их основе проявляют характеристики, близкие к суперконденсатору, следовательно, должны характеризоваться минимальным  $r$ , что и наблюдается на кривой более резким ростом мнимой части сопротивления с уменьшением частоты (рис. 4, кривая 2). Это подтверждается результатами аппроксимации спектров импеданса на основе эквивалентной схемы замещения (вставка на рис. 4), параметры используемых структурированных электродов представлены в табл. 1.

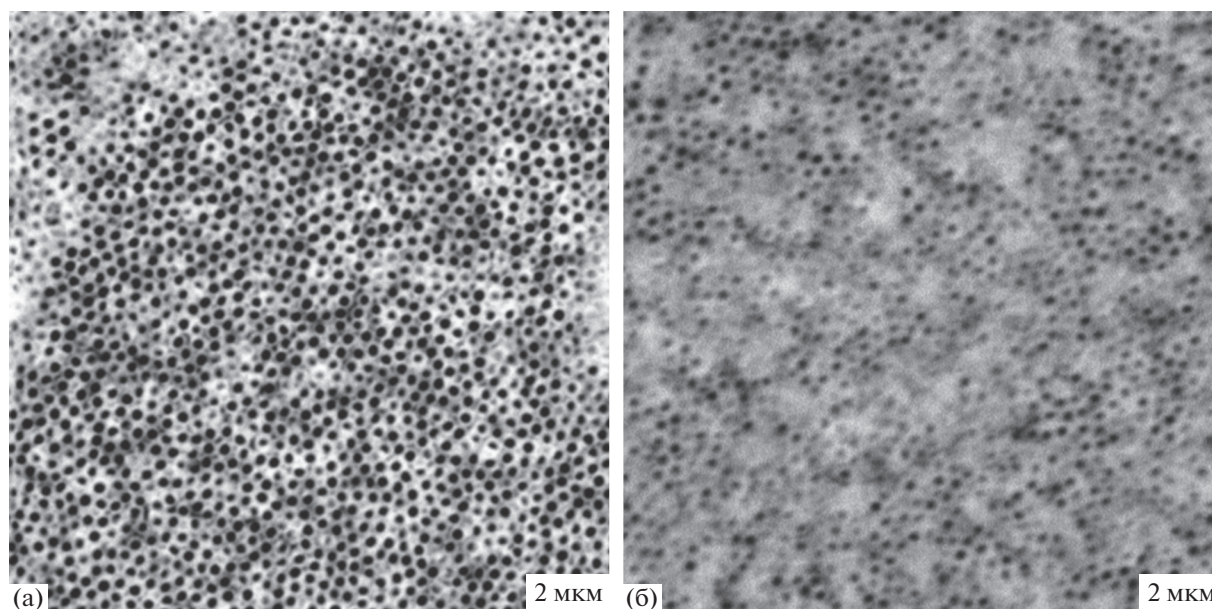


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности отожженных нанотрубок оксида титана: исходных (а) и покрытых слоем полианилина (б).

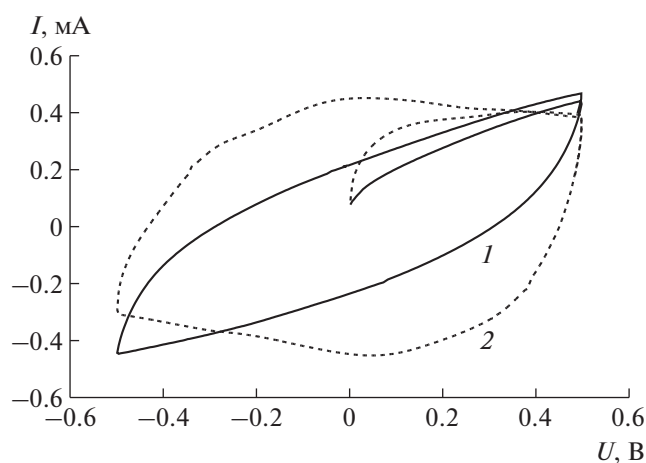


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы суперконденсаторов на основе нанотрубок оксида титана (1) и после их отжига (2).

Наноструктурный характер используемых электродов определяет форму импеданса в области низких частот и описывается элементом с постоянной фазой – CPE,  $Z_{CPE} = C_a^{-1} (j\omega)^{-\alpha}$  [14]. Видно (рис. 4), что в данной области частот системы на основе отожженных нанотрубок оксида титана за счет полиморфного превращения отличаются большим амплитудным значением, которое характеризует емкость двойного слоя на границе раздела электрод–электролит. Конечная точка области высоких частот полученных спектров импеданса определяется активным сопротивлением  $R$  рассматриваемых систем, лежащим в диапазоне 1.5–2 Ом.

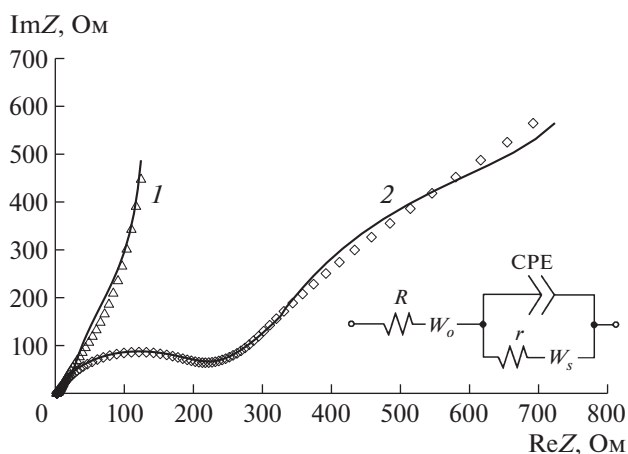


Рис. 4. Диаграммы Найквиста суперконденсаторов на основе нанотрубок оксида титана (1) и после их отжига (2). Линиями показана аппроксимация согласно эквивалентной схеме замещения, представленной на вставке.

Помимо шероховатости поверхности существенное влияние на характер снимаемых спектров оказывают диффузионные процессы, протекающие в межэлектродном пространстве. Для их описания в эквивалентную схему замещения были введены элементы Варбурга. Элемент  $W_s$  характеризуется импедансом конечной диффузии с пропускающей границей, элемент  $W_o$  – с отражающей границей:

$$Z_{W_s} = \frac{W_s}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh(b_s \sqrt{j\omega}),$$

$$Z_{W_o} = \frac{W_o}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \coth(b_o \sqrt{j\omega}),$$

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы замещения

Параметр	Значение параметров эквивалентной схемы замещения суперконденсаторов на основе оксида титана	
	Нанотрубки оксида титана	Нанотрубки оксида титана после отжига
$R$ , Ом	2.39	1.85
$r$ , Ом	210.34	$1.97 \times 10^{-5}$
$C_{\alpha}$ , Ом $^{-1} \cdot \text{с}^{\alpha}$	$1.64 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$
$\alpha$	0.84	0.96
$W_S$	310.69	78
$b_S$	1.4	1.25
$W_O$	4.05	15
$b_O$	0.026	0.075

где  $W_S$  и  $W_O$  – коэффициенты Варбурга, а  $b_{S,O} = d/\sqrt{D}$  ( $d$  – толщина диффузионного слоя Нернста,  $D$  – коэффициент диффузии ионов). Анализ полученных при аппроксимации параметров показал большую диффузионную проницаемость (табл. 1) суперконденсаторов на основе электродов с отожженными нанотрубками оксида титана.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описаны особенности использования нанотрубок оксида титана для формирования твердотельных суперконденсаторов. Показано, что емкость таких систем может достигать  $8.95 \text{ мФ/см}^2$ . Обнаружено, что отжиг нанотрубок оксида титана за счет полиморфного превращения из аморфного состояния в кристаллическое приводит к росту емкости в 2 раза.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 0830-2020-0009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madian M., Eychmüller A., Giebeler L. // Batteries. 2018. V. 4. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.3390/batteries4010007>
2. Parlett C.M., Wilson K., Lee A.F. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3876. <https://doi.org/10.1039/C2CS35378D>
3. Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L. et al. // Sensors. 2012. V. 12. № 3. P. 2610. <https://doi.org/10.3390/s120302610>
4. Nam S., Jo H., Choe H. et al. // Mater. Trans. 2014. V. 55. № 9. P. 1414. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014068>
5. Li Y., Song Y.Y., Yang C. et al. // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. № 5. P. 981. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.035>
6. Muzakir M.M., Zainal Z., Lim H.N. et al. // Energies. 2020. V. 13. № 11. P. 2767. <https://doi.org/10.3390/en13112767>
7. Wu H., Xu C., Xu J. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. № 45. P. 455401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/455401>
8. Khameneh Asl S., Maghsoudi M., Gorbani F. // J. Ultrafine Grained Nanostructured Materials. 2021. V. 54. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.22059/jufgnsm.2021.01.04>
9. Li Z., Zhou Z., Yun G. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-473>
10. Li W.H., Ding K., Tian H.R. et al. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. № 27. P. 1702067. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702067>
11. Dubal D.P., Aradilla D., Bidan G. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep09771>
12. Lambertia A., Saccoa A., Hidalgo D. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2013. V. 123. № 2. P. 376. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.376>
13. Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworarluck A., Stevens R. // Mater. Sci. Eng. R. 2013. V. 74. № 12. P. 377. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>
14. Sibatov R.T., Uchaikin V.V. Handbook of Fractional Calculus with Applications, V. 8, Applications in Engineering, Life and Social Sciences, Part B, Fractional kinetics of charge carriers in supercapacitors, Berlin, Boston: De Gruyter, 2019. P. 87–118. <https://doi.org/10.1515/9783110571929-004>