Пористый кремний как материал электродов для суперконденсаторов

© А.А. Адамович[1], В.Н. Голованов[1], М.Ю. Махмуд-Ахунов[1], И.О. Явтушенко[1], А.А. Соловьев[1], В.В. Рыбин[1], Д.С. Боднарский[1,2], Р.С. Сафин[1]

[1] Ульяновский государственный университет,
432017 Ульяновск, Россия
[2] АО „Ульяновский механический завод“,
432008 Ульяновск, Россия

E-mail: artem.adamovich@bk.ru

Поступила в Редакцию 13 июня 2026 г.
В окончательной редакции 4 октября 2026 г.
Принята к публикации 22 октября 2026 г.

Проведен анализ по применению пористого кремния, модифицированного слоем полианилина, в качестве развитого электрода для емкостных систем типа суперконденсаторов. Для формирования системы твердотельного конденсатора использовалась прослойка из поливинилового спирта с добавлением фосфорной кислоты. Емкостные свойства полученных систем определялись по циклическим вольтамперограммам и данным импедансной спектроскопии. В результате емкость исследуемой системы на основе пористого кремния составила 0.46 мФ/см^2.

Ключевые слова: пористый кремний, полианилин, поливиниловый спирт, суперконденсатор.

DOI: 10.61011/FTP.2026.09.64167.10143

1. Введение

Методы формирования высокоразвитых поверхностей для использования в качестве электродов емкостных систем типа суперконденсаторов (СК) являются активно исследуемой областью современного материаловедения в электронике. Исследования электрохимических двухслойных конденсаторов (ДСК) основаны в основном на формировании развитых углеродных материалов типа углеродных нанотрубок, графена, углеродных аэрогелей и др. [1,2] Что касается псевдоконденсаторов, которые в отличие от ДСК хранят фарадеевский заряд, то они обладают большими емкостями и плотностью энергии. Такого рода конденсаторы используют в качестве электродов оксиды металлов и проводящие полимеры типа полианилина и полипиррола [3,4]. Также в качестве электродов СК используются и композитные многослойные электроды, повышающие их эффективность и долговечность. Однако недостатком получаемых электродов для суперконденсаторов является сложность синтеза и дороговизна. Альтернативным и простым методом формирования развитых электродов является метод электрохимической анодной обработки, с помощью которого удается получить, например, нанотрубки оксида титана [5], нанопористый оксид алюминия [6] и др. В данной работе будут рассмотрены особенности создания твердотельных суперконденсаторов на основе пористого кремния, модифицированного полианалином.

2. Материалы и методы

Формирование пористого кремния проводили на полированных пластинах монокристаллического кремния марки КЭФ (ориентация (100), $\rho = 2.0-2.4$ Ом $\cdot$ см) в смеси $HF:C_2H_5OH = 1:1$ при постоянной плотности анодного тока 25 мА/см^2 в течение 60 мин, в качестве катода использовался графит. Для генерации неосновных носителей заряда в n-Si процесс формирования пористого слоя проводился под ультрафиолетовой лампой с плотностью мощности 0.16 Вт/см^2. Омический контакт к кремнию создавался путем нанесения на тыльную сторону образца InGa-пасты. Для удаления остаточной влаги и формирования внешнего тонкого диэлектрического слоя образцы после анодной обработки проходили термическую обработку в воздушной атмосфере при 700 °C в течение 20 ч. Для увеличения эффективности передачи заряда и создания дополнительной псевдоемкости электроды покрывались слоем эмеральдиновой формы полианилина в смеси растворов анилина и персульфата аммония в соотношении 1 : 1 и выдерживались в течение суток при давлении 0.01 МПа.

Емкостные характеристики полученных электродов определялись методом циклической вольтамперометрии в 1M растворе H_2SO_4 в диапазоне от -0.5 до 0.5 В при скоростях сканирования потенциала 20 и 100 мВ/с, противоэлектродом служила Pt-фольга. Спектры импеданса регистрировали 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–Марквардта с минимизацией амплитуды.

Для формирования твердотельного суперконденсатора между электродами создавалась прослойка из раствора поливинилового спирта с 3.4 М ортофосфорной кислотой. Полученная система также анализировалась путем снятия циклических вольтамперограмм и спектров импеданса.

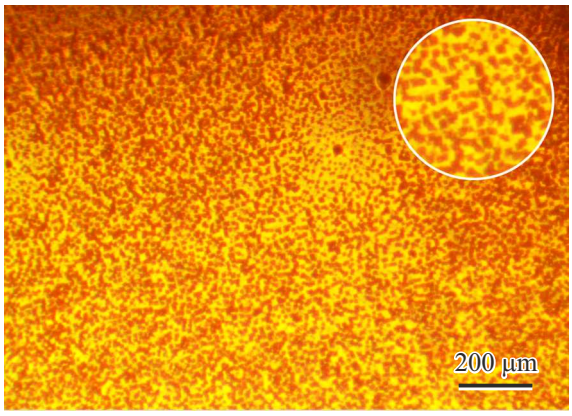

Рис. 1. Оптический снимок поверхности кремния после анодной обработки. На вставке показано увеличенное изображение.

3. Результаты

Известно, что при электрохимическом окислении кремния в растворе на основе плавиковой кислоты и этилового спирта на поверхности формируется пористый слой. Типичные снимки поверхности после анодного воздействия приведены на рис. 1. Видно, что формируется типичная для кремния пористая структура с неупорядоченным расположением пор. Размер пор лежит в диапазоне от 6 до 12 мкм, что соответствует диапазону макропор. Поры имеют характерную форму квадратов, что соответствует используемой ориентации кремния (100). Наличие на поверхности крупных пор, размером 20–30 мкм, связано, очевидно, с выходом дислокаций на поверхность [7,8].

Емкостные свойства полученных электродов оценивались по данным циклических вольтамперограмм (ВАГ) в 1M растворе H_2SO_4, типичный вид которых представлен на рис. 2, *a*. Видно, что кривые носят характерный не симметричный вид. Более пологая анодная часть обусловлена формированием в *n*-Si-области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной основными носителями заряда. При смене полярности поверхностный слой кремния обогащается электронами, что и приводит к возрастанию тока катодной части ВАГ практически в 2 раза.

Емкость исследуемого электрода определялась по площади, ограниченной замкнутой кривой циклических вольтамперограмм (рис. 2). В итоге интегральная емкость, соответствующая полному заряду, перенесенному за полуцикл, при скорости сканирования 100 мВ/с, составила 0.05 мФ/см^2.

При высокой скорости сканирования межэлектродного потенциала ионы не успевают проникать в глубокие поры, и работает только внешняя поверхность. По этой причине при понижении скорости развертки до 20 мВ/с емкость электрода увеличивается и составляет 0.12 мФ/см^2.

Импедансные измерения исследуемого электрода подтверждают конденсаторный характер системы. Видно (рис. 2, *b*), что кривая имеет характерную форму, близкую к полуокружности, характеризующую фарадеевское сопротивление r, которое за счет наличия диэлектрической пленки оксида кремния составляет ~ 80 кОм. Активное сопротивление R рассматриваемого импеданса определяется точкой окончания высокочастотной области и составляет ~ 20 Ом.

Развитый характер используемых электродов кремния определяет форму импеданса в области низких частот и описывается элементом с постоянной фазой — (CPE), $Z_{\mathrm{CPE}} = C^{-1}(j\omega)^{-\alpha}$. Показатель α характеризует степень шероховатости поверхности: по мере уменьшения шероховатости α стремится к 1 [9] и для исследуемого пористого электрода составляет 0.89. Результат аппроксимации спектров импеданса на основе эквивалентной схемы замещения (см. вставку к рис. 2, *b*) представлен в табл. 1.

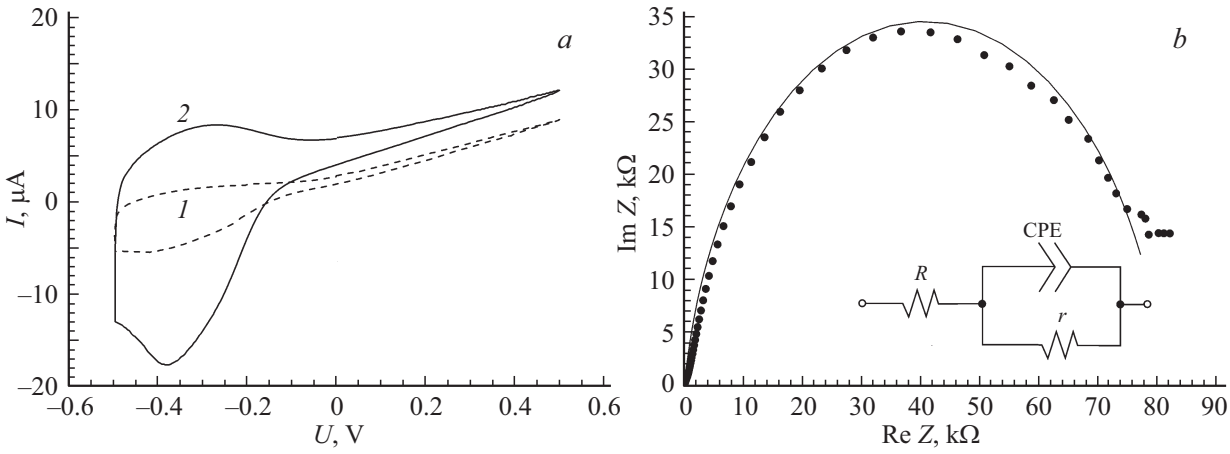

Рис. 2. Характеристики электродов на основе пористого кремния, снятые в 1M растворе H_2SO_4: *a* — циклические вольтамперограммы при скоростях сканирования 20 (*1*) и 100 (*2*) мВ/с; *b* — спектры импеданса (линиями показана аппроксимация согласно эквивалентной схеме замещения, представленной на вставке).

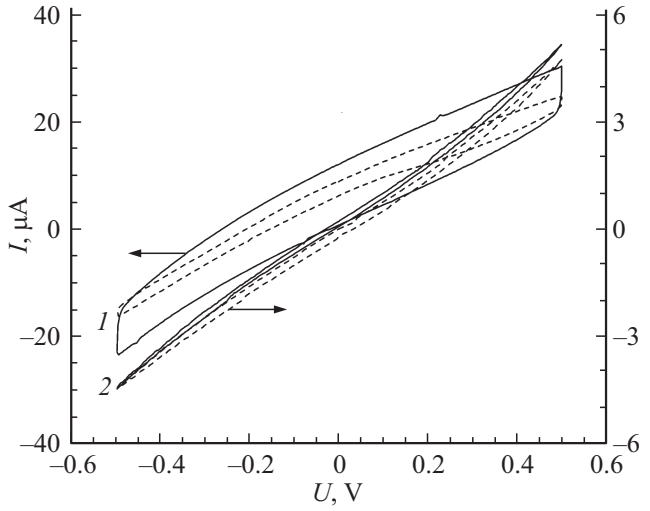

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, снятые при скорости сканирования 20 (пунктирная линия) и 100 (сплошная линия) мВ/с, для твердотельного суперконденсатора на основе: *1* — пористого кремния; *2* — исходного кремния.

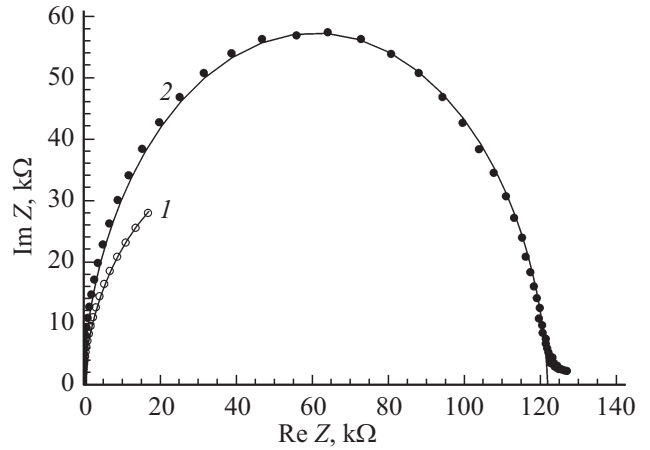

Рис. 4. Спектры импеданса твердотельного суперконденсатора на основе: *1* — пористого кремния; *2* — исходного кремния. Линиями показана аппроксимация согласно эквивалентной схеме замещения, представленной на вставке к рис. 2, *b*.

Для исключения влияния полярности на снимаемые характеристики конденсаторов была проанализирована система с симметричными обкладками на основе пористого кремния с твердотельным электролитом, простым и не дорогим вариантом которого служил поливиниловый спирт с добавлением ортофосфорной кислоты [10]. Действительно, в отличие от ранее рассмотренной системы (см. рис. 2, *a*) фиксируемые вольтамперограммы симметричны относительно начала координат (рис. 3).

Интегральная емкость полученной системы для развертки 20 мВ/с составляет 0.46 мФ/см^2 (рис. 3, кривая *1*). Для сравнения на рис. 3 (кривая *2*) приведены данные для суперконденсатора на основе окисленного кремния в исходном состоянии без пористого слоя. Видно, что ВАГ имеет практически линейный характер, что говорит о

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы замещения для электрода на основе пористого кремния

Параметр	Значение
R, кОм	19.4
r, кОм	81
C_α, Ом$^1 \cdot$ с$^\alpha$	$3.13 \cdot 10^{-6}$
α	0.89

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы замещения для твердотельного суперконденсатора на основе кремния

Параметр	Значение	
	Исходный кремний	Пористый кремний
R, кОм	13.8	13.6
r, кОм	121	80
C_α, Ом$^{-1} \cdot$ с$^\alpha$	$2.25 \cdot 10^{-8}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$
α	0.96	0.92

резистивном характере такой системы. Данные спектров импеданса (рис. 4, табл. 2) также подтверждают это.

Фарадеевское сопротивление для конденсатора на пористых электродах за счет увеличения эффективной площади в 1.5 раза меньше идентичной системы на исходных полированных образцах. Минимальная шероховатость образцов без пористого слоя должна характеризоваться значением α, близким к 1, что и подтверждается данными аппроксимации (табл. 2).

4. Заключение

Таким образом, в работе показана возможность формирования твердотельного суперконденсатора с использованием в качестве электродов пористого кремния, модифицированного проводящим полимером. Емкость такой системы, определенная по циклическим вольтамперограммам, составила 0.46 мФ/см^2, что сопоставимо с результатами систем на основе металлических электродов [11,12]. Анализ спектров импеданса показывает конденсаторный характер исследуемой системы, с малым активным сопротивлением и за счет оксидной пленки высоким значением фарадеевского сопротивления, что несколько понижает общую емкость системы.

С практической точки зрения полученные данные интересны для создания кремниевых 3D-конденсаторов [13,14]. Увеличенная эффективная площадь электрода за счет развитой пористой структуры и использование диэлектрических материалов с высокими значениями диэлектрической проницаемости (например, оксидов вентильных металлов типа титана и тантала) позволят повысить емкость рассматриваемых систем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.K. Kandasamy, K. Kandasamy. J. New Mater. Electrochem. Syst., **22** (3), 125 (2019). DOI: 10.14447/jnmes.v22i3.a02
[2] Q. Shao, J. Tang, Y. Lin, J. Li, F. Qin, J. Yuan, L.C. Qin. J. Power Sources, **278**, 751 (2015). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.052
[3] A.R. Athira, T.C. Bhagya, A.H. Riyas, T.S. Xavier, S.M.A. Shibli. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **33** (5), 2829 (2022). DOI: 10.1007/s10854-021-07486-x
[4] M.H. Gharahcheshmeh, K. Chowdhury. Energy Advances, **3** (11), 2668 (2024). DOI: 10.1039/d4ya00504j
[5] Д.Д. Бутманов, М.Ю. Прудников, Р.М. Рязанов, Д.В. Новиков, Д.А. Дронова, Т.П. Савчук. Наноиндустрия, **18**, 98 (2025). DOI: 10.22184/1993-8578.2025.18.12s.98.103
[6] А.Н. Белов, Ю.А. Демидов, Д.В. Локтев, Г.Н. Пестов, А.В. Солнышкин. Росс. нанотехнологии, **16** (6), 873 (2021). DOI: 10.1134/S1992722321060042
[7] А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, М.Ю. Махмуд-Ахунов. ФТТ, **57** (8), 1616 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415080223
[8] М.Ю. Махмуд-Ахунов, И.О. Карачев, Б.Б. Костишко. Изв. вузов. Поволжский регион. Сер. физ.-мат. науки, **58** (2), 105 (2021). DOI: 10.21685/2072-3040-2021-2-8
[9] V.V. Uchaikin, R.T. Sibatov. Commun. Nonlinear Sci. and Numerical Simulat., **13** (4), 715 (2008). doi.org/10.1515/9783110571929-004
[10] L. Yuan, X.H. Lu, X. Xiao, T. Zhai, J. Dai, F. Zhang, Z.L. Wang. ACS Nano, **6** (1), 656 (2012). DOI: 10.1021/nn2041279
[11] M.M. Muzakir, Z. Zainal, H.N. Lim, A.H. Abdullah, N.N. Bahrudin, Sarif@Mohd Ali. Energies, **13** (11), 2767 (2020). DOI: 10.3390/en13112767
[12] S. Khameneh Asl, M. Maghsoudi, F. Gorbani. J. Ultrafine Grained and Nanostructured Mater., **54** (1), 40 (2021). DOI: 10.22059/jufgnsm.2021.01.04
[13] Н. Брюхно, В. Громов, М. Котова, Ю. Севастьянов, В. Стрекалова, В. Пугачев. Электроника. Наука, технология, бизнес, **10** (00191), 56 (2019). DOI: 10.22184/1992-4178.2019.191.10.56.60
[14] M.K. Rudenko, A.V. Miakonkikh, K.V. Rudenko. J. Vac. Sci. Technol. B, **42**, 063201 (2024). DOI: 10.1116/6.0003966

Редактор Г.А. Оганесян

Porous silicon as an electrode material for supercapacitors

A.A. Adamovich[1], V.N. Golovanov[1], M.Yu. Makhmud-Akhunov[1], I.O. Yavtushenko[1], A.A. Soloviev[1], V.V. Rybin[1], D.S. Bodnarsky[1,2], R.S. Safin[1]

[1] Ulyanovsk State University, 432017 Ulyanovsk, Russia
[2] Ulyanovsk Mechanical Plant Joint Stock Company, 432008 Ulyanovsk, Russia

Abstract An analysis was conducted on the use of porous silicon, modified with a polyaniline layer, as a high-surface-area electrode for capacitive systems such as supercapacitors. A polyvinyl alcohol interlayer with added phosphoric acid was used to form a solid-state capacitor. The capacitive properties of the system are determined by cyclic voltammograms and impedance spectroscopy data. As a result, the capacitance of the studied system based on porous silicon was 0.46 mF/cm^2.

Keywords: porous silicon, polyaniline, polyvinyl alcohol, supercapacitor.