

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.63

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

**Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел**

А. В. Сюгаев✉, В. Е. Порсев

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск 426067, Российская Федерация

**Аннотация**

В работе предложен новый подход к анализу спектров электрохимического импеданса пористых танталовых тел, заключающийся в моделировании частотного отклика с использованием эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор. Показано, что предложенная схема хорошо описывает экспериментальные данные и позволяет определить ряд важных характеристик пористой структуры, в том числе вклад различного типа пор в суммарную емкость пористого тела, характерные времена релаксации и частоты активации разного типа пор. Анализировали два типа образцов - пористое танталовое тело, полученное спеканием порошка Ta, и пористое тело со сформированным слоем диэлектрика из Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Моделирование показало значительное перераспределение вкладов различного типа пор в суммарную емкость после формирования Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, обусловленное преимущественной изоляцией наиболее мелких и труднодоступных пор. Результаты моделирования частотного отклика образцов согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии. Предложенный в работе подход может быть полезен для контроля и совершенствования технологии производства танталовых конденсаторов.

**Ключевые слова:** электрохимический импеданс, пористая структура, моделирование

**Источник финансирования:** Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации FUUE-2024-0011).

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность с. н. с. А. И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии, О. Б. Барышеву (АО «Элеконд») за предоставленные образцы пористых танталовых тел.

**Для цитирования:** Сюгаев А. В., Порсев В. Е. Электрохимический импеданс и моделирование частотного отклика пористых танталовых тел. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

**For citation:** Suygaev A. V., Porsev V. E. Electrochemical impedance of porous tantalum solids: modeling of frequency response. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 135–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11817>

✉ Сюгаев Александр Вячеславович, e-mail: [syual@udman.ru](mailto:syual@udman.ru), [syual@mail.ru](mailto:syual@mail.ru)

© Сюгаев А. В., Порсев В. Е., 2024



## 1. Введение

Танталовые конденсаторы являются важным типом электролитических конденсаторов и широко используются на практике. Роль анода в таких конденсаторах выполняет пористая основа из спеченного порошка тантала, покрытого тонким изолирующим слоем аморфного оксида тантала  $Ta_2O_5$ . Электролит может быть как жидким, так и твердым – из  $MnO_2$  или проводящего полимера (поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната). Поскольку емкость возникает на границах раздела, то увеличение площади поверхности пористого тела и ее доступности для электролита будет улучшать емкостные характеристики танталовых конденсаторов. Для развития технологии производства танталовых конденсаторов необходимы новые подходы к исследованию структуры пористых тел.

Электрохимическая импедансная спектроскопия является эффективным методом исследования электрохимического поведения пористых материалов в различных электрохимических системах и устройствах [1]. Частотный отклик трехмерных пористых электродов существенно отличается от отклика плоских электродов и позволяет исследовать геометрические факторы пористой структуры [1–7]. Альтернативным подходом к исследованию пористой структуры является метод БЭТ, в котором измеряется изотерма полимолекулярной адсорбции газов. Однако проникающая способность газов и жидкостей в пористом теле разная, особенно при малом размере пор и высокой вязкости жидкости. Вязкие жидкости (концентрированные растворы гидратов нитрата марганца, растворы поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната) широко используются при формировании слоя твердого электролита в поровом пространстве танталовых конденсаторов. Как следствие, метод БЭТ может привести к завышению результатов при определении площади поверхности, доступной для технологических жидкостей. Поэтому для пористых танталовых тел предпочтительным все же является метод электрохимического импеданса, позволяющий изучать взаимодействие пористой структуры именно с жидким электролитом.

Данная работа сфокусирована на моделировании частотного отклика пористых танталовых тел с использованием эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор и особенности ионного транспорта. С помощью моделирования были определены вклады в суммарную ем-

кость от пор различного типа, а также частоты переменного тока их активации. Образцы пористых тел исследованы как до, так и после формирования на поверхности слоя диэлектрика из  $Ta_2O_5$ .

## 2. Образцы, методика эксперимента и обработка экспериментальных данных

Исследовались танталовые пористые образцы, имеющие форму прямоугольного параллелепипеда размером  $4.45 \times 3.10 \times 1.46$  мм (аноды к танталовым конденсаторам), с приваренным танталовым токосъемником. Образцы были получены из танталового порошка ТаК-80, подробную информацию о его морфологии и химическом составе можно найти в работе [8], который спекали при температуре  $1330$  °С в вакуумной печи. Плотность образцов после спекания составляла  $5.0$  г/см<sup>3</sup>, что намного меньше, чем у тантала ( $16.65$  г/см<sup>3</sup>), и свидетельствует о высокой пористости образцов. В дальнейшем этот образец будет иметь обозначение *Ta*. Исследования проводили как на образцах после спекания, так и на образцах с выращенным слоем диэлектрика из  $Ta_2O_5$  (~100 нм), который формировали электрохимическим окислением в водном растворе  $H_3PO_4$ . В дальнейшем он будет обозначаться *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Данные по морфологии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro S.

Измерения электрохимического импеданса выполнены на потенциостате Р-45Х со встроенным модулем измерения импеданса (ООО Electrochemical Instruments, г. Черноголовка). Электролитом служил водный раствор сульфата натрия концентрацией 1 моль/л, деаэрированный высокочистым аргоном. Для качественной пропитки электролитом всего порового пространства образцы предварительно выдерживали в электролите в течение 16 часов. Измерения проводили в стеклянной ячейке с разделенными пространствами для рабочего, вспомогательного (Pt) и электрода сравнения (Ag/AgCl). Расстояние между образцом и капилляром Луггина составляло 1 мм. Токосъемники изолировали с помощью парафина.

Спектры электрохимического импеданса записывали при потенциалах, на 100 мВ больших потенциалов разомкнутой цепи ( $E_{p.c.} = -215$  мВ для *Ta*; 635 мВ для *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* отн. Ag/AgCl электрода), чтобы исключить возможность протекания восстановительных реакций на границах раздела. Сравнение релаксации пористой структуры значительно отличающихся по структуре

образцов лучше всего проводить, анализируя спектры, полученные около  $E_{p.c}$ . Использование одного и того же потенциала для обоих образцов проблематично, поскольку значительное смещение потенциала от  $E_{p.c}$  приводит к интенсивному протеканию побочных процессов, что сильно влияет на спектры импеданса. Например, образец *Ta* уже при 600 мВ отн. Ag/AgCl начинает интенсивно окисляться. В случае образца *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* поляризация при отрицательных потенциалах приводит к трансформациям в слое поверхностного оксида.

Перед измерением спектров образцы выдерживали в течение 45 мин при заданном потенциале для достижения стационарного состояния системы. Амплитуда изменения потенциала при записи спектров составляла ±5 мВ, диапазон частот – от 50 кГц до 10 мГц. Моделирование экспериментальных данных проводили с помощью программы ZView Software.

Емкостные характеристики образцов определяли следующим образом [9, 10]. Импеданс (*Z*) и емкость (*C*) конденсатора связаны уравнением:

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C(\omega)}, \quad (1)$$

где  $\omega$  – круговая частота, *j* – мнимая единица.

Импеданс также может быть записан в комплексном виде:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (2)$$

где *Z'* и *Z''* – действительная и мнимая часть импеданса соответственно.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega(jZ'(\omega) - Z''(\omega))} = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega|Z(\omega)|^2}. \quad (3)$$

Для емкости также можно записать следующее уравнение:

$$C(\omega) = C'(\omega) + jC''(\omega), \quad (4)$$

где *C'* и *C''* – действительная и мнимая часть емкости соответственно.

Из уравнений (3) и (4) следует, что:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (5)$$

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}, \quad (6)$$

Действительная часть емкости (*C'*) близка к реальной емкости образцов, которые наблюдаются, например, при постоянно-токовых изме-

рениях емкости (вольтамперные кривые, гальваностатический заряд-разряд). Мнимая часть (*C''*) отвечает рассеянию энергии при необратимых процессах [9].

Все зависимости приведены относительно частоты *f* (Гц), которая связана с круговой частотой следующим образом:

$$\omega = 2\pi f. \quad (7)$$

При расчете модуля импеданса (*|Z|*) и фазового угла ( $\varphi$ ) использовали следующие уравнения:

$$|Z(f)| = \sqrt{(Z'(f))^2 + (Z''(f))^2}, \quad (8)$$

$$\varphi(f) = \arctg \frac{Z''(f)}{Z'(f)}. \quad (9)$$

Также рассчитывали модифицированный фазовый угол, скорректированный на величину сопротивления *Z'* при  $f \rightarrow \infty$ , по формуле [11]:

$$\varphi(f)_m = \arctg \frac{Z''(f)}{Z'(f) - Z'(f \rightarrow \infty)}. \quad (10)$$

Значение *Z'* при  $f \rightarrow \infty$  определяли из зависимостей *Z'*(*Z''*), экстраполируя линейный участок с наклоном ~45° до оси *Z'*. Использование модифицированного фазового угла позволяет избежать искажения фазового угла в высокочастотной области, связанного с повышенным электросопротивлением образцов и электролита, и лучше описать зависимость  $\varphi(f)$  с точки зрения отклика пористой структуры.

### 3. Результаты и обсуждение

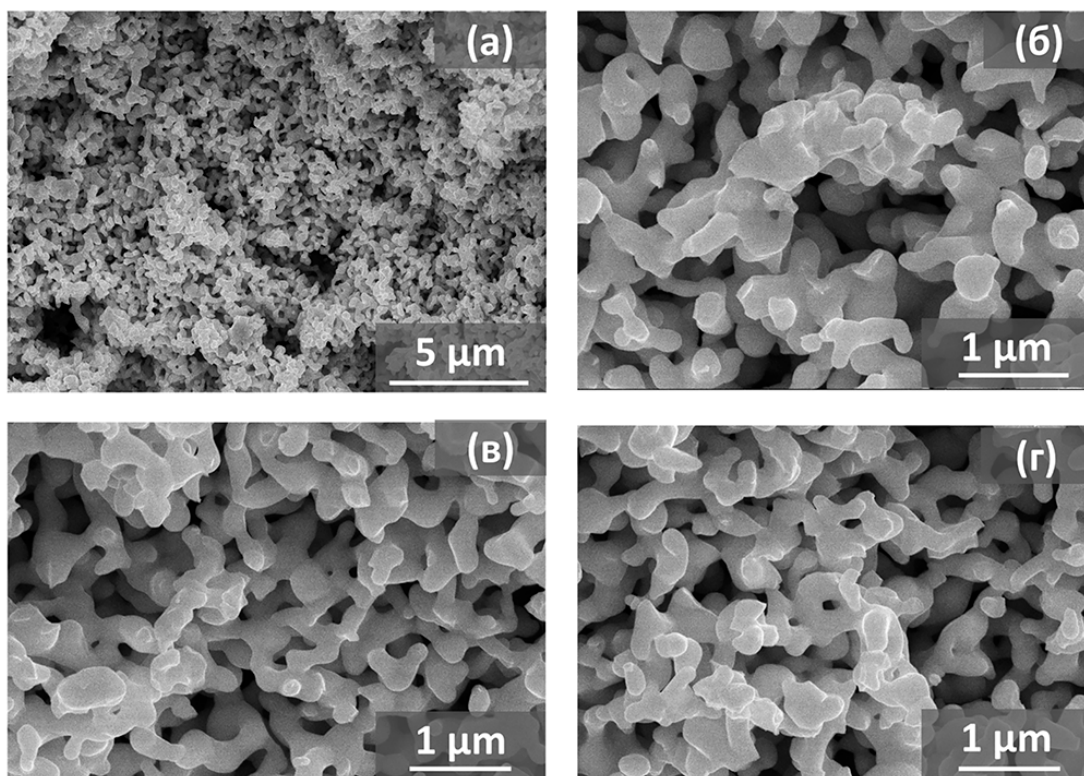
#### 3.1. Электрохимический импеданс и емкость пористых танталовых тел

На рис. 1. приведены электронно-микроскопические изображения сколов образцов. Хорошо видна пористая структура образцов. Для образца *Ta* наблюдаются поры размером 1–3 мкм (а–в) с формой, близкой к сферической, а также поры неправильной формы в диапазоне 0.1–1 мкм (в среднем ~0.3 мкм). Много мелких пор с размером менее 0.1 мкм (б–г). Пористая структура образца *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* заметно отличается (д–ж), что связано с наличием слоя диэлектрика. Оксидный слой виден по краям частиц на изображениях в упруго рассеянных электронах (з). Он выглядит, как серая оболочка вокруг частиц толщиной около 100 нм. Крупные поры в *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* имеют размеры 0.7–2 мкм (д, е). Также наблюдаются мелкие поры (0.2 мкм) и меньше (е и ж).

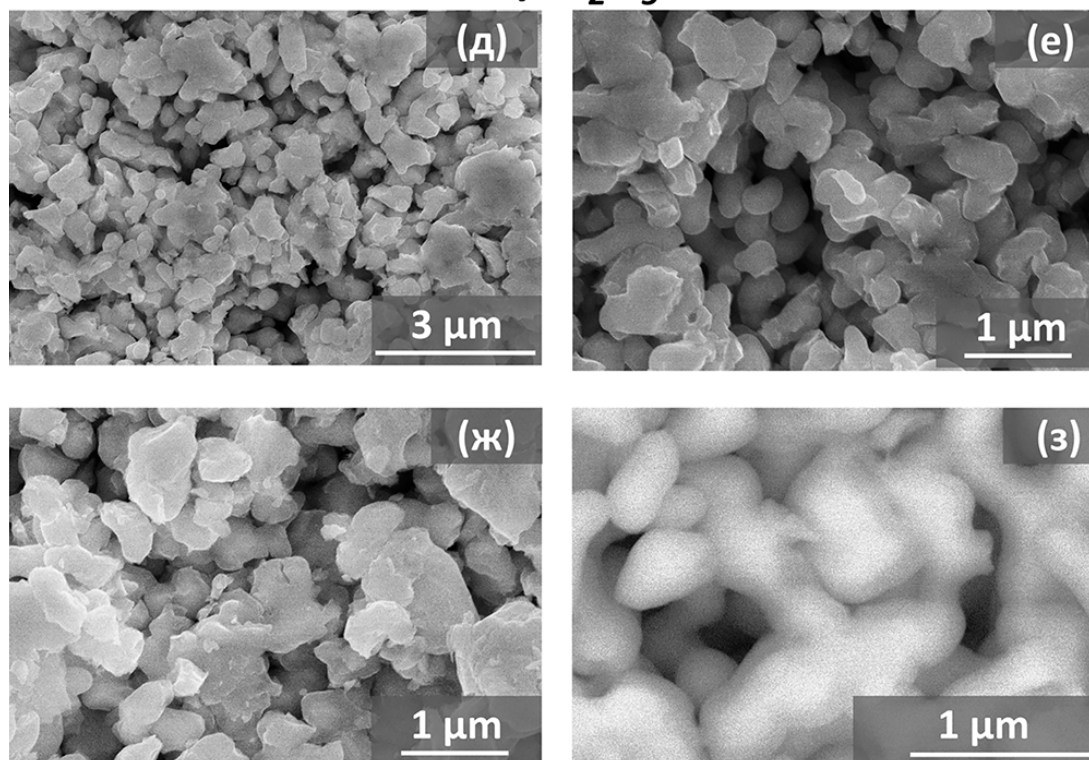
Зависимости *Z'*(*Z''*), *|Z|*(*f*) и  $\varphi$ (*f*) приведены на рис. 2. Для пористых электродов фазовый угол



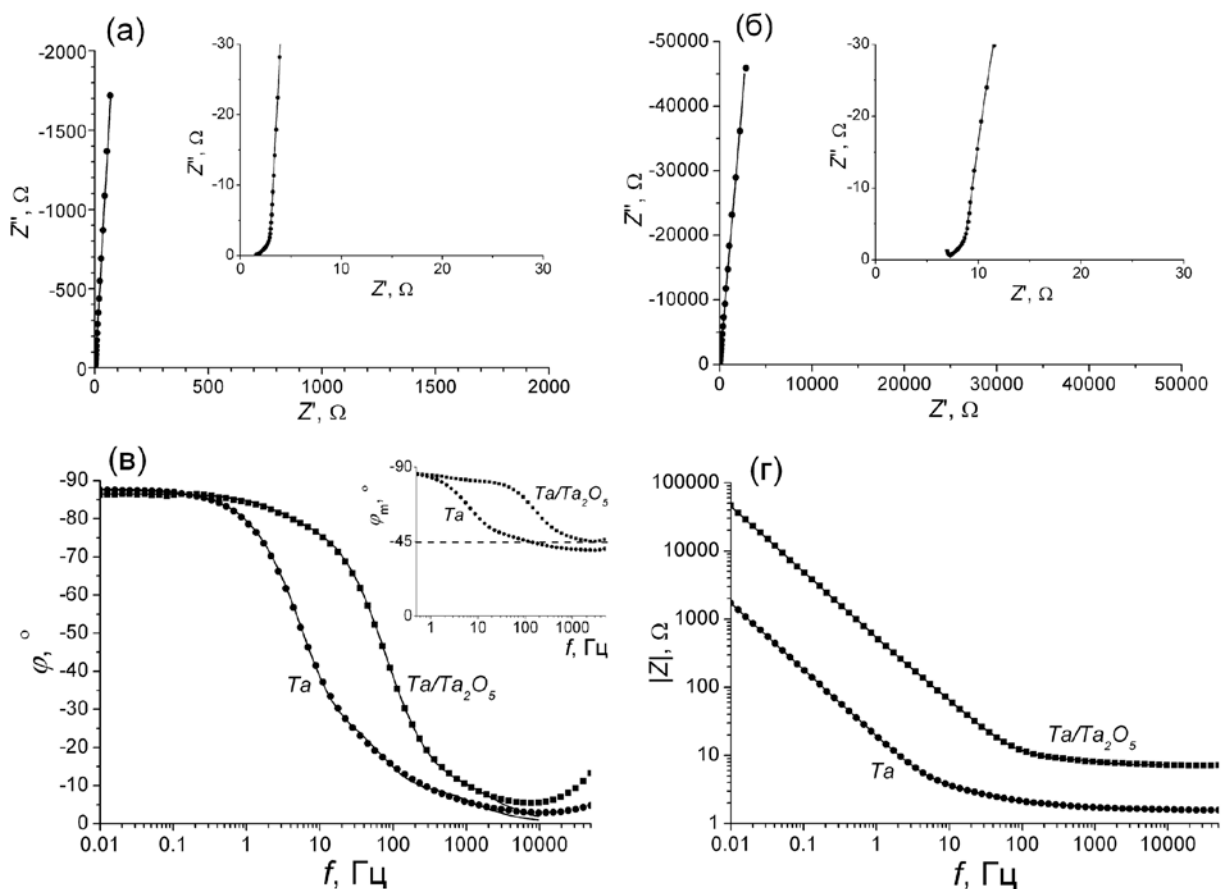
**Ta**



**Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения сколов образцов Ta (а–г) и Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (д–з) во вторичных (а–ж) и в обратно отраженных электронах (з)



**Рис. 2.** Графики Найквиста для образцов *Ta* (а) и *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* (б); зависимости  $\varphi(f)$  (в) и  $|Z|(f)$  (г). Линиями показаны результаты подгонки с использованием эквивалентной схемы (см. подробнее пункт 3.2). Вставка на (а) и (б) – фрагменты графиков Найквиста в высокочастотной области, вставка на (в) – зависимость фазового сдвига от частоты, скорректированного в соответствии с уравнением (10)

импеданса равен половине фазового угла, характерного для гладкого электрода при одном и том же характере межфазных процессов при  $f \rightarrow \infty$  [1]. В случае идеально-поляризуемых стенок пористого материала это должно приводить к появлению при высоких частотах характерного участка с углом наклона  $\sim 45^\circ$ , который переходит в вертикальную линию. Похожая форма годографов импеданса наблюдается для исследованных пористых танталовых тел (см. рис. 2а, б).

Фазовый сдвиг (рис. 2в) для *Ta* и для *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* в высокочастотной области составляет всего от  $-5$  до  $-15^\circ$ . Такое значение  $\varphi$  обусловлено искажением фазового сдвига, связанным с повышенным ESR образцов (*Equivalent Series Resistance*, эквивалентное последовательное сопротивление), которому отвечает  $Z'$  при  $f \rightarrow \infty$ . Оно складывается из электронного сопротивления контактов, токоъемника, самого материала пористого тела, включающего внутреннее сопротивление образующих его частиц и сопротивление меж-

ду частицами, а также ионного сопротивления электролита в ячейке. Корректировка фазового сдвига на величину  $Z'(f \rightarrow \infty)$  по уравнению (10) приводит к значениям  $\sim -45^\circ$  в области высоких частот (см. вставку рис. 2в), что является наиболее характерным для пористых электродов [1–5].

Значение  $Z'(f \rightarrow \infty)$  значительно больше для *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* (6.7  $\Omega$ ) по сравнению с образцом *Ta* (1.5  $\Omega$ ). Поскольку для образцов использовалась одна и та же ячейка и электролит, увеличение  $Z'(f \rightarrow \infty)$  отвечает возрастанию электросопротивления пористого тела вследствие формирования диэлектрического слоя *Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Образец *Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* имеет значительно больший импеданс во всем диапазоне частот переменного тока (рис. 2г).

При низких частотах на  $Z'(Z'')$  зависимостях вместо вертикальной линии ( $\varphi = -90^\circ$ ), характерной для идеального конденсатора, наблюдается линия с наклоном относительно оси  $Z'$  ( $\varphi = -85^\circ$ ). Это свидетельствует о неидеальности поведения, которое моделируется с исполь-

зованием СРЕ-элемента (*Constant Phase Element*, элемент постоянной фазы). Если для идеального конденсатора импеданс равен:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C}, \tag{11}$$

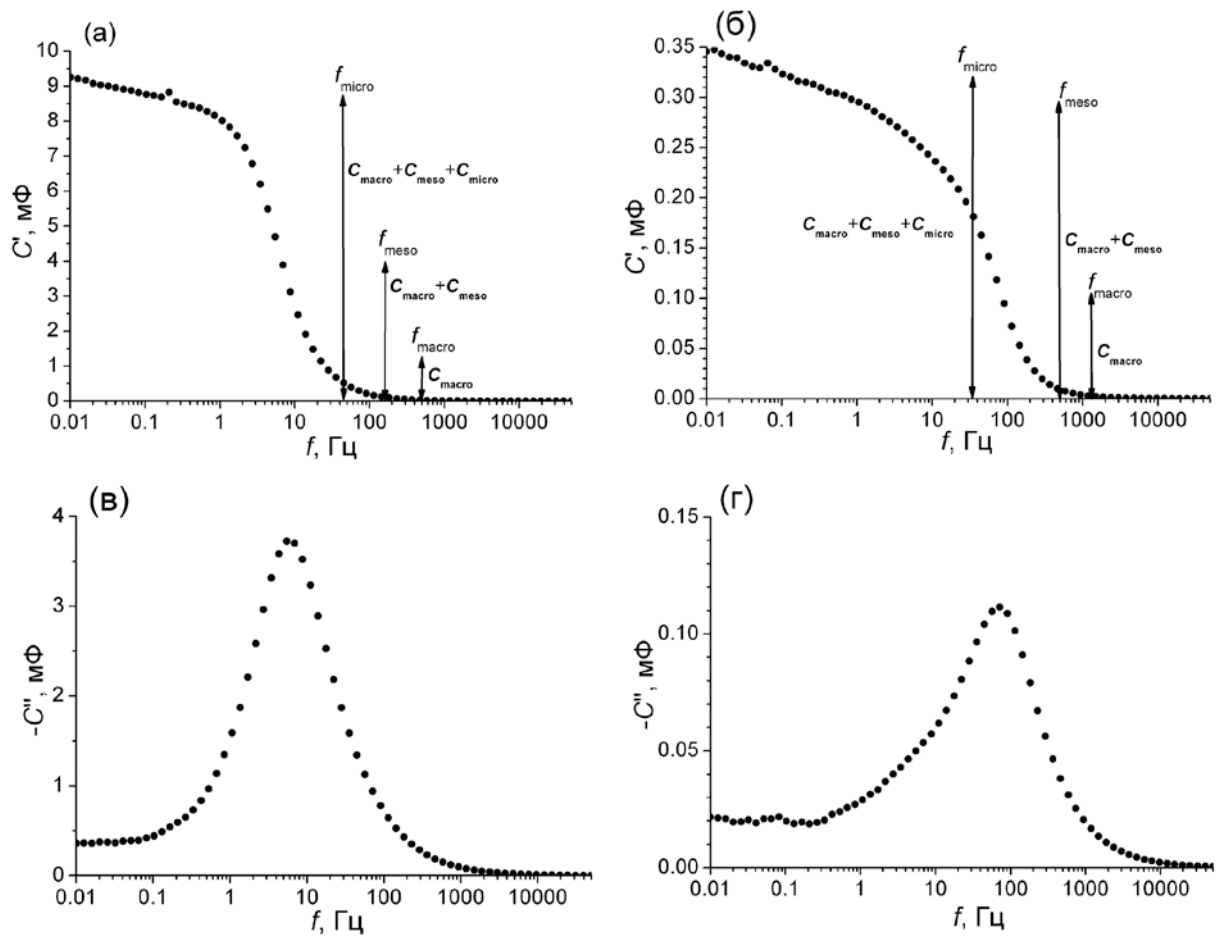
то для СРЕ-элемента он равен:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\beta Q}, \tag{12}$$

где  $\beta$  – фактор идеальности, обычно лежащий в диапазоне  $0.9 < \beta < 1$ ,  $Q$  – неидеальная емкость ( $\text{Ф}\cdot\text{с}^{\beta-1}$ ) [1]. Неидеальность поведения в случае плоских образцов связывают обычно с шероховатостью поверхности [1, 12]. В случае пористых тел она также может быть связана с частотным откликом пористой структуры, зависящим от геометрических факторов и распределения пор по размерам [2, 3].

Уменьшение частоты приводит к более глубокому проникновению сигнала переменного тока в пору и постепенному «включению» более глубоких стенок пор [4, 13]. В альтернативном подходе, учитывающем распределение пор по размерам, предполагается, что при одной и той же частоте переменного тока глубина проникновения в мелкие поры меньше, чем в крупные поры [2, 3]. При достаточно низких частотах вся поверхность пор или же все, даже самые мелкие поры, дают вклад в межфазный импеданс. В этих условиях импеданс пористого электрода становится равен импедансу плоского электрода с площадью поверхности, равной полной поверхности пористого тела.

На рис. 3 приведены емкостные характеристики образцов, рассчитанных по уравнениям (5) и (6). Действительная часть емкости ( $C'$ ) наиболее близка к реальной емкости образцов, ко-



**Рис. 3.** Зависимости действительной и мнимой части емкости для  $Ta$  (а, в) и  $Ta/Ta_2O_5$  (б, г) от частоты переменного тока. На рис. 3а и 3б стрелками дополнительно отмечены частоты активации разного типа пор и емкость, приходящаяся на поры разного типа, рассчитанные из результатов моделирования с помощью эквивалентной схемы (см. подробнее пункт 3.2)



торая наблюдается, например, при постоянно-токовых измерениях (потенциодинамические вольтамперные кривые; гальваностатический заряд-разряд) [9]. Для образца со слоем  $Ta_2O_5$   $C'$  значительно снижается (в  $\sim 27$  раз при  $f = 0.01$  Гц), что связано с появлением слоя диэлектрика, а также уменьшением площади поверхности, доступной для электролита. Несмотря на разные значения емкости,  $C'(f)$  зависимость для обоих образцов аналогична, хотя частоты начала возрастания  $C'$  отличаются.

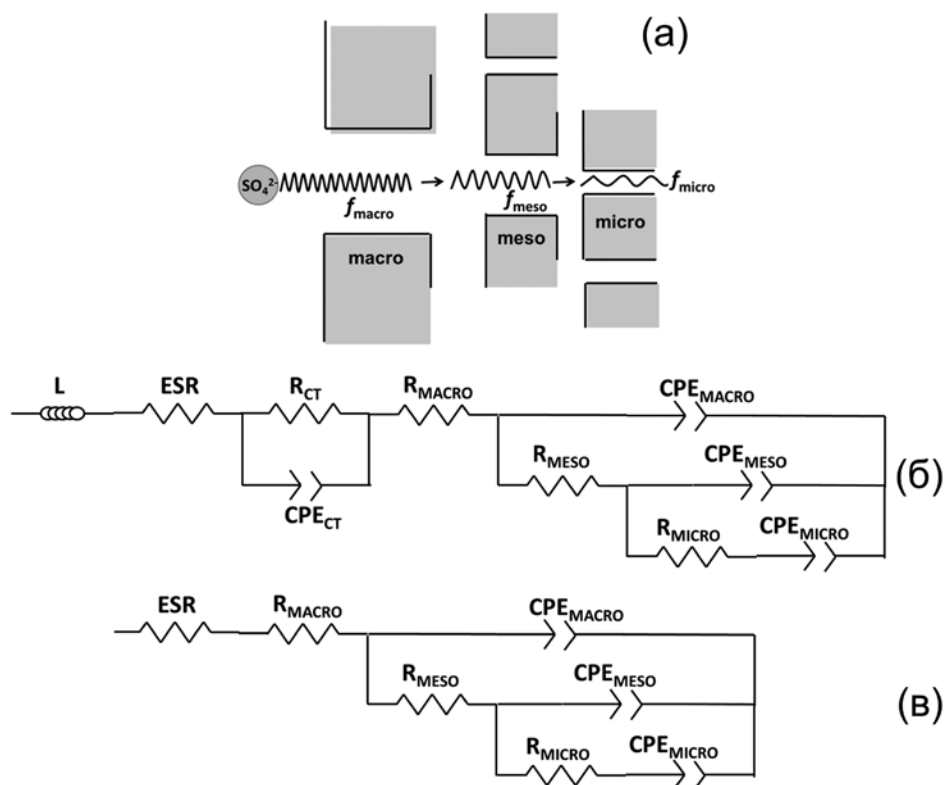
Мнимая часть емкости  $C''$  отвечает рассеянию энергии при необратимых процессах [9]. Например, это могут быть тепловые потери, связанные с вращением и перемещением молекул воды под действием переменного тока, аналогично нагреву в микроволновой печи. Также это могут быть потери, связанные с перераспределением зарядов в пористой матрице [7]. Для  $C''(f)$  зависимостей исследуемых образцов (рис. 3в, г) характерен экстремум, который соответствует времени релаксации всей системы и переходу от преимущественно резистивного к емкостному поведению образцов [14]. Экстремум на  $C''(f)$  зависимостях наблюдается при частоте, при которой  $\varphi = -45^\circ$  (рис. 2в).

### 3.2. Моделирование частотного отклика пористых танталовых тел

В случае пористых танталовых тел при построении эквивалентной электрической схемы необходимо учитывать различные элементы, дающие вклад в общее сопротивление системы: сопротивление самого материала, как между отдельными частицами тантала, так и внутри отдельных частиц; сопротивление контакта между токосъемником и пористым телом; сопротивление в слое/пленке поверхностного оксида; ионное сопротивление электролита, состоящее из «внешнего» поверхностного сопротивления на межфазных границах, а также «внутреннего» сопротивления электролита внутри пор различного размера. Возможен также вклад от сопротивления переноса заряда в случае протекания фарадеевских процессов. Ключевое значение имеет выбор подходящей линии передачи, моделирующей частотный отклик пористой структуры. В настоящий момент существует ряд подходов к моделированию частотного отклика пористых тел, например работы [2–6, 13, 15, 16]. Основные подходы к анализу электрохимического импеданса пористых электродов рассмотрены в одном из последних обзоров [17].

В одной из последних работ [7] был предложен интересный подход к моделированию поведения пористых углеродных материалов с учетом иерархии пор, проведено сравнение результатов моделирования с данными БЭТ и ртутной порометрии. Предполагается, что ионы электролита сначала проникают в наиболее крупные поры (макропоры), далее – в поры среднего размера (мезопоры), и в конце достигают самых мелких пор (микропор). Это схематично изображено на рис. 4а, где дополнительно продемонстрирована разница в частотах переменного тока, отвечающих активации пор различного типа. Это должно приводить к отклонению частотного отклика пористой структуры от поведения идеального конденсатора и должно учитываться при построении эквивалентной схемы. В предложенной в [7] эквивалентной схеме (рис. 4б) элемент индуктивности ( $L$ ) моделирует электрические контакты;  $ESR$  относится, в основном, к сопротивлению электролита и самого материала. Затем идет сопротивление переноса заряда ( $R_{CT}$ , Charge Transfer) с сопутствующим ему параллельно соединенным элементом постоянной фазы ( $CPE_{CT}$ ) для учета возможных фарадеевских процессов на межфазных границах. После чего идет короткая линия передачи, моделирующая частотный отклик иерархической пористой структуры. Фокус был сделан на определении времен релаксации ( $RCPE$ ) для каждого типа пор, моделирующих миграцию ионов через иерархическую пористую структуру и связанных с их размером. Размер макропор ( $> 50$  нм), мезопор (2–50 нм) и микропор ( $< 2$  нм) в [7] соответствовал стандартной классификации пор по размерам. Данная схема была успешно использована для описания электрохимического импеданса серии углеродных образцов с различной пористостью, полученных пиролизом целлюлозы. Такой подход также оказался информативным при анализе частотного отклика пористых образцов лазерно-индуцированного графена [18].

В данной работе использована эквивалентная схема, аналогичная предложенной в [7], после модификации. Из схемы были удалены элементы, связанные с переносом заряда. Поскольку тантал является инертным коррозионностойким металлом, вкладом фарадеевских процессов в межфазный импеданс и емкость в условиях эксперимента можно пренебречь. Также был удален элемент  $L$ , поскольку в нашем случае в высокочастотной области индуктивность не наблюдалась, однако он может понадобиться при



**Рис. 4.** Схема, демонстрирующая транспорт электролита в пористой структуре, где ионы перемещаются из макропор в мезопоры, после чего попадают в микропоры (а); эквивалентная схема, моделирующая частотный отклик иерархической пористой структуры из работы [7] (б); скорректированная эквивалентная схема, использованная для моделирования частотного отклика пористых танталовых тел (в)

проведении измерений в других условиях, например, в другом электролите или диапазоне частот переменного тока. Скорректированная схема приведена на рис. 4в. Необходимо отметить, что в предлагаемой схеме названия пор носят условный характер и не связаны с общепринятой классификацией пор по размерам. Они отражают только их положение в иерархии (рис. 4а) и в эквивалентной схеме (рис. 4в). Времена релаксации ( $\tau$ ) для каждого вида пор вычисляли следующим образом [7]:

$$\tau_{\text{macro}} = CPE_{\text{macro}} (ESR + R_{\text{macro}}), \quad (13)$$

$$\tau_{\text{meso}} = CPE_{\text{meso}} (ESR + R_{\text{macro}} + R_{\text{meso}}), \quad (14)$$

$$\tau_{\text{micro}} = CPE_{\text{micro}} (ESR + R_{\text{macro}} + R_{\text{meso}} + R_{\text{micro}}), \quad (15)$$

где  $CPE$  – неидеальная емкость.

Подгонка спектров электрохимического импеданса с помощью скорректированной эквивалентной схемы (в диапазоне 0.01–10000 Гц) дала хорошие результаты:  $\chi^2 = 0.00070071$  для  $Ta$  и  $\chi^2 = 0.00080137$  для  $Ta/Ta_2O_5$ . Результаты подгонки показаны сплошными линиями на рис. 2. Основные параметры элементов, полученные в ре-

зультате подгонки, приведены в табл. 1. В табл. 1 приведено суммарное сопротивление для  $ESR$  и  $R_{\text{macro}}$ , поскольку разделить их вклады при последовательном соединении невозможно. Для пористого тела  $Ta/Ta_2O_5$  все резистивные элементы в схеме характеризуются большим сопротивлением по сравнению с  $Ta$ , что связано со слоем

**Таблица 1.** Основные параметры элементов эквивалентной схемы, определенные подгонкой экспериментальных результатов

Элемент	$Ta$	$Ta/Ta_2O_5$
$ESR+R_{\text{macro}}, \Omega$	1.621	7.212
$Q(CPE_{\text{macro}}), \text{мФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	1.233	0.105
$\beta_{\text{macro}}$	0.93	0.96
$R_{\text{meso}}, \Omega$	0.603	3.515
$Q(CPE_{\text{meso}}), \text{мФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	2.745	0.186
$\beta_{\text{meso}}$	0.99	0.96
$R_{\text{micro}}, \Omega$	2.604	1074
$Q(CPE_{\text{micro}}), \text{мФ} \cdot \text{с}^{\beta-1}$	4.719	0.027
$\beta_{\text{micro}}$	0.98	1.01



диэлектрика, а также возрастанием сопротивления электролита при уменьшении размера пор [15]. Если  $(ESR+R_{macro})$  и  $R_{meso}$  возрастает в 4–6 раз, то  $R_{micro}$  – в ~400 раз, т. е. наиболее существенные изменения касаются труднодоступных пор наименьшего размера.

Полученные результаты моделирования позволяют получить некоторые дополнительные данные о поведении пористой структуры, что не было сделано в работе [7]. Поскольку фактор  $\beta$  для CPE-элементов варьируется в диапазоне 0.93–1.01, т. е. отклонения от идеальной емкости для пор любого типа невелики, можно значения неидеальной емкости ( $Q$ ) для CPE рассматривать в качестве значений идеальной емкости ( $C$ ), приходящихся на каждый вид пор. В пользу этого свидетельствует то, что сумма емкостей ( $\Sigma C$ ) для всех видов пор, определенных из модели, хорошо согласуется со значениями  $C'$  (при минимальной частоте  $f = 0.01$  Гц), полученными в эксперименте. Для образца  $Ta$   $\Sigma C = 8.70$  мФ,  $C'(0.01) = 9.26$  мФ, разница составляет всего 6 %. Для  $Ta/Ta_2O_5$   $\Sigma C = 0.318$  мФ,  $C'(0.01) = 0.345$  мФ, разница – 8 %.

В данной работе мы также определили частоты «включения» (активации) для каждого типа пор, исходя из рассчитанного времени релаксации, которое соответствует переходу от преимущественно резистивного к емкостному поведению. Частоту активации определяли следующим образом:

$$f_{pore} = \frac{1}{\tau_{pore}} \tag{16}$$

В табл. 2 приведены доли емкости, приходящийся на каждый вид пор, а также времена релаксации и частоты активации пор различного типа, определенные из уравнений (13)–(16). Для наглядности частоты активации и доли в емкости для разного типа пор, полученные при моделировании частотного отклика, продемонстрированы стрелками на зависимостях  $C'-f$  (рис. 3а и б).

Довольно низкие значения времен релаксации свидетельствуют о том, что большинст-

во пор по стандартной классификации может быть отнесено к макропорам (> 50 нм). Например, времена релаксации для макропор в работе [7] имели значения порядка десяти миллисекунд. Как уже упоминалось выше, классификация пор в нашем случае условна и связана с их положением в иерархии (рис. 4а). Иерархичность пористой структуры хорошо прослеживается на электронно-микроскопических изображениях (рис. 1).

Для образца  $Ta$  к «макропорам», дающим 14 % емкости, вероятнее всего, относятся поры с размерами 1–3 мкм (рис. 1а-в). «Мезопоры», дающие 32 % емкости, имеют размер 0.1–1 мкм, средний размер ~0.3 мкм (рис. 1б-в). Больше половины емкости дают «микропоры» с размером  $\leq 0.1$  мкм (рис. 1б-в). Соотношение долей емкости от «макропор» и «мезопор» для  $Ta$  и  $Ta/Ta_2O_5$  сопоставимо и составляет приблизительно 1 к 2. При этом размеры «макропор» (0.7–2) и «мезопор» ( $\leq 0.2$  мкм) для  $Ta/Ta_2O_5$  меньше (рис. 1д-ж), чем для  $Ta$ , что связано с появлением в них оксидного слоя толщиной 100 нм. Наблюдается резкое уменьшение вклада от «микропор» с 54 до 9 % при переходе от образца  $Ta$  к образцу  $Ta/Ta_2O_5$ . Это связано с блокировкой «микропор» оксидным слоем, поскольку размеры «микропор» в  $Ta$  оказались сравнимы с толщиной слоя диэлектрика в  $Ta/Ta_2O_5$ . Однако полной блокировки не происходит. Обнаружить «микропоры» на электронно-микроскопических изображениях  $Ta/Ta_2O_5$  затруднительно из-за их малого размера и небольшого количества.

Времена релаксации могут использоваться для сравнения размеров пор в образцах с аналогичной формой пор, строением межфазных границ и процессов. При прочих равных условиях, чем меньше размер поры, тем больше время релаксации и тем ниже частота ее включения [2, 3, 7]. Разная толщина оксидного слоя в  $Ta$  и  $Ta/Ta_2O_5$  не позволяет сравнить размеры пор в этих образцах на основании рассчитанных времен релаксации. Оксидный слой большой толщины приводит к уменьшению времен релаксации «макро-» и «мезопор» в случае  $Ta/Ta_2O_5$

**Таблица 2.** Доля емкости, характерное время релаксации и частота активации для разного вида пор, рассчитанные из параметров схемы, моделирующей частотный отклик пористого тела

	«Макропоры»			«Мезопоры»			«Микропоры»		
	$N, \%$	$\tau_{macro}, \text{мс}$	$f_{macro}, \text{Гц}$	$N, \%$	$\tau_{meso}, \text{мс}$	$f_{meso}, \text{Гц}$	$N, \%$	$\tau_{micro}, \text{мс}$	$f_{micro}, \text{Гц}$
$Ta$	14	2.00	500	32	6.10	164	54	22.8	44
$Ta/Ta_2O_5$	33	0.76	1316	58	2.00	500	9	29.3	34

по сравнению с  $Ta$ , несмотря на уменьшение их размеров. С другой стороны, большее время релаксации «микропор» для  $Ta/Ta_2O_5$  по сравнению с  $Ta$  может указывать на особенно сильное уменьшение их размера в  $Ta/Ta_2O_5$ .

#### 4. Выводы

Показано, что использование эквивалентной схемы, учитывающей иерархию пор в пористом теле, позволяет хорошо описать электрохимический импеданс пористых танталовых тел, и может дать ценную информацию об особенностях пористой структуры и ее взаимодействия с жидкой фазой. Результаты, полученные из моделирования частотного отклика реальных образцов, хорошо согласуются с данными, полученными сканирующей электронной микроскопией. Предложенный подход к моделированию спектров импеданса позволяет оценить доступность пористой структуры для электролита и определить долю поверхности, приходящийся на каждый тип пор. Эти данные могут быть полезны для определения характеристик пористой структуры в зависимости от режимов получения и обработки пористого тела в технологии танталовых конденсаторов. Также есть возможность моделирования взаимодействия пористой структуры танталовых тел с технологическими жидкостями, используемыми для получения твердых электролитов танталовых конденсаторов (концентрированные растворы нитрата марганца, растворы поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфоната).

#### Заявленный вклад авторов

Сюгаев А. В. – концепция исследования, развитие методологии, проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Порсев В. Е. – проведение исследования, написание и редактирование текста.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Шеин А. Б. *Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учебное пособие по спецкурсу*. Изд-во Пермский гос. университет; 2009. 238 с.

2. Song H.-K., Jung Y.-H., Lee K.-H., Dao L. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous elec-

trodes: the effect of pore size distribution. *Electrochimica Acta*. 1999;44(20): 3513–3519. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00121-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00121-8)

3. Song H.-K., Hwang H.-Y., Lee K.-H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(14): 2241–2257. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00436-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00436-3)

4. Keiser H., Beccu K. D., Gutjahr M. A. Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen. *Electrochimica Acta*. 1976;21(8): 539–543. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)85147-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(76)85147-X)

5. Candy J.-P., Fouilloux P., Keddam M., Takenouti H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1981;26(8): 1029–1034. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85072-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85072-4)

6. Raistrick I. D. Impedance studies of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 1990;35(10): 1579–1586. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80013-E](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80013-E)

7. Abouelamaiem D. I., He G., Neville T. P., ... Brett D. J. L. Correlating electrochemical impedance with hierarchical structure for porous carbon-based supercapacitors using a truncated transmission line model. *Electrochimica Acta*. 2018;284: 597–608. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.190>

8. Трещев С. Ю., Старостин С. П., Михайлова С. С., ... Лебедев В. П. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала. *Химическая физика и мезоскопия*. 2014;16(4): 609–615. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22662614>

9. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(3): A292–A300. <https://doi.org/10.1149/1.1543948>

10. Itagaki M., Suzuki S., Shitanda I., Watanabe K. Electrochemical impedance and complex capacitance to interpret electrochemical capacitor. *Electrochemistry*. 2007;75(8): 649–655. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.649>

11. Orazem M. E., Pèbère N., Tribollet B. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153(4): B129–B136. <https://doi.org/10.1149/1.2168377>

12. Pajkossy T. Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions – Surface roughness, CPE and related issues. *Solid State Ionics*. 2005;176(25–28): 1997–2003. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.023>

13. Macdonald D. D., Urquidi-Macdonald M., Bhakta S. D., Pound B. G. The electrochemical impedance of porous nickel electrodes in alkaline media: II. Non-uniform transmission line analysis. *Journal of The*

*Electrochemical Society*. 1991;138: 1359–1363. <https://doi.org/10.1149/1.2085786>

14. Lima-Tenório M. K., Ferreira C. S., Rebelo Q. H. F., ... Aparecido Pocrifka L. Pseudocapacitance properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized using a modified sol-gel method. *Materials Research*. 2018;21(2): e20170521. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0521>

15. Nguyen P. H., Paasch G. Transfer matrix method for the electrochemical impedance of inhomogeneous porous electrodes and membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;460(1-2): 63–79. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00343-X)

16. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media; 2013. 607 p.

17. Huang J., Gao Y., Luo J., ... Zhang J. Editors' choice—review—impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167: 166503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc655>

18. Syugaev A. V., Zonov R. G., Mikheev K. G., Maratkanova A. N., Mikheev G. M. Electrochemical impedance of laser-induced graphene: Frequency response of porous structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2023;188: 111533. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2023.111533>

### Информация об авторах

Сюгаев Александр Вячеславович, к. х. н., с. н. с. лаборатории ультрадисперсных систем отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института, Удмуртский федеральный исследовательский центр (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2190-395X>  
syual@udman.ru

Порсев Виталий Евгеньевич, к. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории механоактивации органических систем отдела физики и химии наноматериалов Физико-технического института, Удмуртский федеральный исследовательский центр (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1949-7371>  
porsev@udman.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023; одобрена после рецензирования 19.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.