

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ**Левин Кирилл Львович**

канд. хим. наук, доцент

Штырляева Татьяна Евгеньевна

студентка

Безматерных Анастасия Владимировна

студентка

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой

университет «Горный»

г. Санкт-Петербург

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПЕДАНСНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ НАНОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ**

Аннотация: статья посвящена электрохимической импедансной спектроскопии, которая является неразрушающим методом контроля качества пленок, несущим важную информацию о таких процессах, как интегральная целостность пленки, ее характеристики как конденсатора и проницаемости для ионов. Извлечение данных диффузии из импедансных кривых представляет собой непростую задачу, требующую теоретической разработки и тщательно поставленных экспериментов. В данной работе исследовали диффузию через тонкие оксидные и полимерные пленки на поверхности металла методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, коррозия, элемент Варбурга, алюминий, оксид алюминия, полимеры.

Введение

Целью данной работы является исследование возможностей метода ЭИС для характеристики коррозионно-защитных свойств тонких пленок на поверхности металлов. В качестве коррозионно-активного раствора брали 1(м) % р-р хлорида натрия, в качестве защищаемого металла алюминий с электро-химически

усиленным оксидом, (Al_2O_3) [1], покрытым полимерной пленкой на основе поливинилацетата.

Результаты и обсуждение

Электрохимическая импедансная-спектроскопия является неразрушающим методом характеристики нано-пористых пленок. Спектры электрохимического импеданса в зашифрованном виде нести ценную информацию о физических свойствах этих структур. Раскрытие этих данных является важной проблемой, которая требует союза моделирования, вычислений и высоких экспериментальных достижений [2].

Подробнее, импедансный метод основан на измерении полного сопротивления (импеданса) электрохимической ячейки и зависимости этого сопротивления от частоты переменного тока [3; 4].

Элемент, обозначенный на (рис. 3) символом «W» носит название импеданса Варбурга и подразумевает под собой соединенные последовательно сопротивление и емкость, зависящие от частоты.

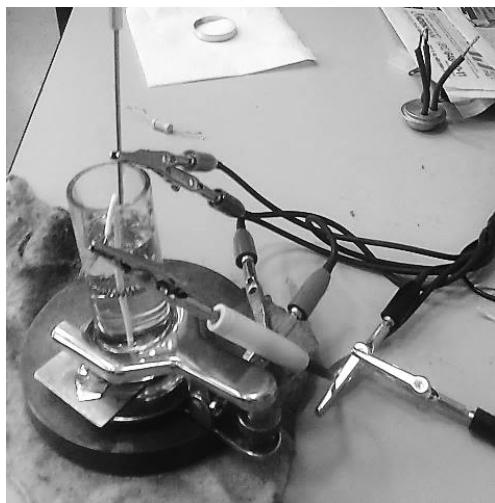


Рис. 1. Фотография экспериментальной ячейки

Этот элемент описывает процессы массопереноса, в частности диффузию, которая во временной области подчиняется закону Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right). \quad (1)$$

Модуль импеданса уменьшается с увеличением частоты в соответствии с (2). Здесь λ – коэффициент пропорциональности, и его можно назвать коэффициентом Варбурга.

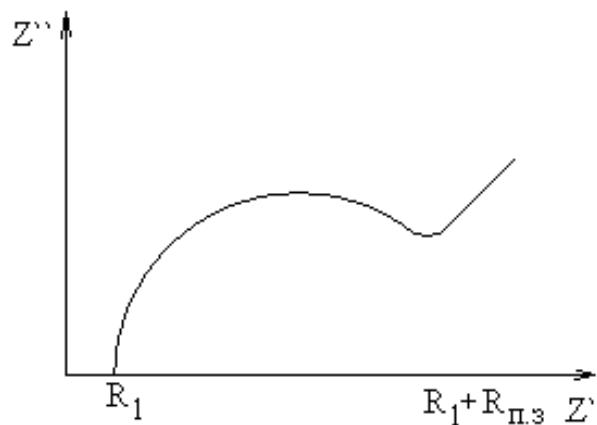


Рис. 2. Пример спектра импеданса, где $R_{\text{пз}}$ – сопротивление переносу заряда, R_1 – сопротивление раствора, $C_{\text{дс}}$ – емкость двойного электрического слоя

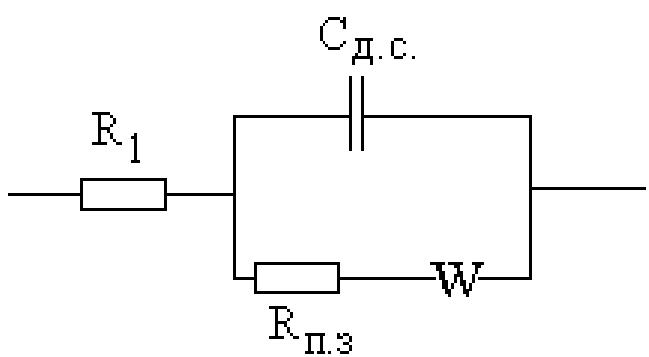


Рис. 3. Электрическая схема, соответствующая спектру импеданса, представленному на рис. 2.

С другой стороны, решение уравнения (1) с учетом электрохимических параметров приводит к выражению

$$Z_w(j\omega) = k_f(j\omega D_0)^{-1/2} = k_f(j\omega D_0)^{-1/2}(1 - j),$$

что позволяет установить соотношение между параметром λ структурного элемента W и электрохимическими параметрами

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2},$$

где: k_f – константа скорости окислительной или восстановительной реакции, которая протекает на электродной поверхности, а D_0 – коэффициент диффузии частиц вещества, участвующего в реакции [3; 4].

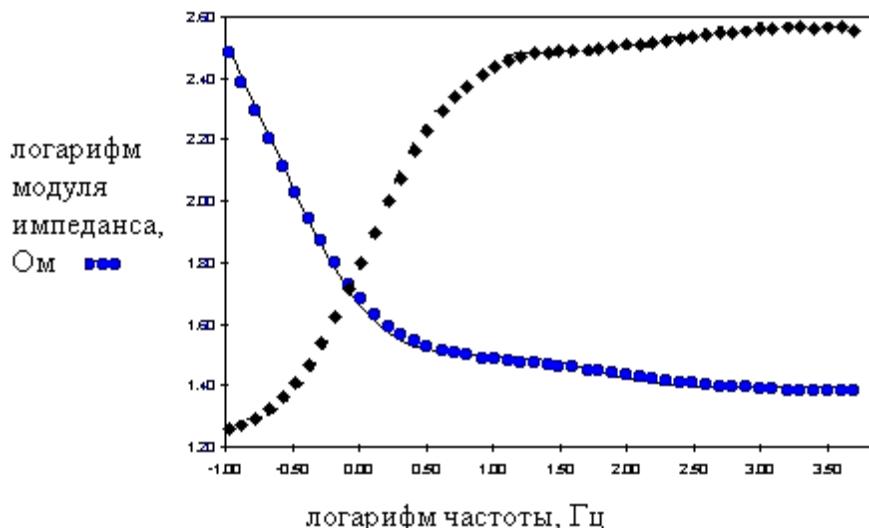


Рис. 4. Диаграмма Боде исследуемой системы

Она представляет собой графики зависимостей сдвига фаз и модуля импеданса от частоты. Обычно значения частоты откладывают в логарифмическом масштабе.

Анализ диаграмм Боде и Найквиста показал, что в данном эксперименте вклад в импеданс вносили две структуры: пористый оксид алюминия и полимерная пленка. Эти структуры вели себя независимо, и каждая из них могла быть охарактеризована своей постоянной времени. Графики Найквиста показали однородную диффузию через пленки, позволившую сделать заключение об отсутствии коррозионных повреждений за время эксперимента (7 суток), что делает данную систему перспективной для дальнейших исследований.

Список литературы

1. Levine, K.L., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P. «Deposition of polypyrrole on porous aluminium oxide», ECS Transactions, (2005) 1 (4). – p. 81–91.
2. Bezmaternykh A.V., Levine K.L., Syrkov A.G., Pleskunov I.V., and Afanas'ev V.V. Application of electrochemical impedance Spectroscopy For Characterization of Nanoporous Films, Smart Nanocomposites, 2013, Vol. 4, issue 1. – p. 47–49.
3. Barsoukov E., Ross J. Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed..N.Y., Wiley. 2005.
4. The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques. Agilent Technologies Co. Ltd. 2000–2003.