

Левин Кирилл Львович

канд. хим. наук, старший преподаватель, ведущий исследователь

ФГКВОУ ВО «Военная академия связи

им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного»

г. Санкт-Петербург

DOI 10.21661/r-541404

ИМПЕДАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТИ

Аннотация: в статье вводится понятие пористого сопротивления как характеристики сопротивления пенки поперечному потоку ионов в электролите. Показано, что данная характеристика зависит от параметров пор и специфики взаимодействия с ними ионов, участвующих в процессе переноса заряда.

Ключевые слова: электропроводность, сопротивление, поры, электрохимическая импедансная спектроскопия, пористое сопротивление.

Введение

Электрохимическое поведение как инертных, так и электрохимически активных тонких пленок в растворах представляет интерес с точки зрения создания тонкопленочных устройств накопления заряда: полимерных батарей и суперконденсаторов [1–5], а также коррозионно-защитных покрытий [6].

Важной практической задачей является связь свойств таких пленок с результатами электрохимических измерений. Одним из основных методов исследования тонких пленок является электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). В данной работе показывается связь данных импедансных измерений с сопротивлением пленки движению ионов – пористым сопротивлением.

ЭИС выполняли на потенциостате Series G 750 производства Gamry. Более подробно методика приготовления образцов описана в [7]. Полное сопротивление ячейки r_{cell} находили из графика Боде, считая его равным модулю импеданса на частоте $1/2\pi$ Гц.

Результаты и их обсуждение

Внося в раствор два зонда, можно измерить его электропроводность σ . При условии, что электропроводность создается ионами нескольких различных сортов i , она равна:

$$\sigma = \sum n_i \mu_i |q_i| \quad (1)$$

где n_i – концентрация, q_i – заряд и μ_i – подвижность i^{20} иона.

В пространство между электродами можно поместить мембрану, оказывающую сопротивление движению через нее ионов. Если сопротивление этой мембраны r_{pore} будет намного больше, чем сопротивление раствора r_{sol} ($r_{pore} \gg r_{sol}$), то сопротивление раствора, измеряемое по обе стороны мембраны, будет фактически характеризовать поры мембраны, поэтому может быть названо пористым сопротивлением [8].

Если бы мы имели дело с идеально правильными цилиндрическими порами (рис. 1 (А)), то сопротивление одной отдельно взятой идеальной поры j $r_{pore j}$ равнялось бы

$$r_{pore j} = \rho \frac{d}{A_p}, \quad (2)$$

где d – длина поры, A_p – площадь среза поры,

$$A_p = \pi r_{geom}^2 \quad (3)$$

где r_{geom} – геометрический радиус поры, ρ – удельное сопротивление раствора в поре, равное

$$\rho = \sigma^{-1} \quad (4)$$

Если j пора не является идеально цилиндрической, (рис. 1 (Б)), ее сопротивление $r_{pore j}$ будет определяться интегралом

$$r_{pore j} = \rho \int_0^d A_p^{-1}(z) dz \quad (5)$$

по аналогии с (6), справедливым для поры, в которой площадь поперечного сечения S не меняется по длине d . В данном интеграле $A_p(z)$ – зависящая от координаты z площадь поперечного сечения поры в направлении,

перпендикулярном вектору z , d – толщина пленки, ρ – удельное сопротивление раствора в поре. Начало координат совпадает с нижней стороной пленки. Предполагаем «правильную» пору, то есть такую, в которой для одной координаты z есть только одна проекция сечения поры на ось z (отсутствуют самопересечения). Суммируя сопротивление отдельных пор по индексу j и применяя правило параллельно включенных сопротивлений находим пористое сопротивление всей пленки:

$$r_{pore}^{-1} = \sum_{j=1}^N r_{pore\ j}^{-1} \quad (6)$$

Измеренное на малой частоте ($1/2\pi$ Гц) сопротивление ячейки r_{cell} , найденное из графика Боде, можно выразить как:

$$r_{cell} = r_{sol} + r_{pore} + r_{pol} \quad (7)$$

В данном уравнении r_{sol} это сопротивление раствора, составляющее около 30 Ом, то есть примерно на порядок меньше, чем r_{cell} и потому пренебрегаемое. r_{pol} сопротивление поляризации, по порядку величины сопоставимое с r_{pore} . Таким образом, можно считать, что

$$r_{cell} \approx r_{pol} + r_{pore} \quad (8)$$

В качестве примера информативности данного параметра, приведем зависимости относительного графика пористого сопротивления композита поли пиррола и полиимида [7] от содержания ПП. Видно, что предлагаемая нами величина коррелирует с содержанием ПП: чем дольше время осаждения ПП, тем меньше пористое сопротивление, с выходом на насыщение.

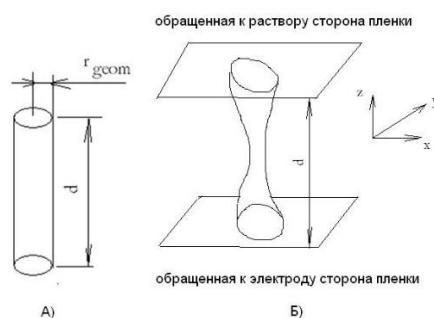


Рис. 1. Изображение идеальной (А) и неидеальной (Б) поры

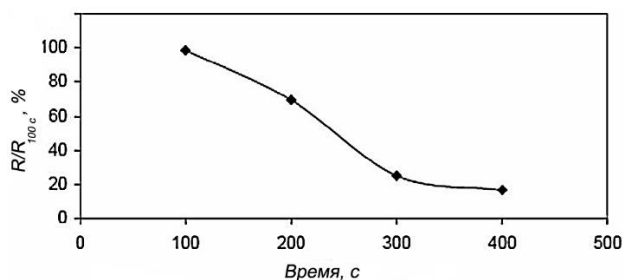


Рис. 2. Относительное пористое сопротивление ППР / ПИ композита как функция содержания ППР

Выводы

Таким образом показано, что «пористое сопротивление» является характеристикой поперечному переносу заряда через пленку эв лектролите. Данная величина зависит от параметров пор и специфики взаимодействия с ними ионов, участвующих в процессе переноса заряда.

Полученные результаты, представляют интерес с точки зрения создания комбинированных устройств накопления заряда на основе проводящих полимеров, сочетающих в себе свойства конденсатора и батареи.

Список литературы

1. Lu W., Meng X.S., Wang Z.Y. // J. of Pol. Sci. A, Pol. Chem. – 1999. – V. 37. – P. 4295.
2. Otero T.F., Cantero I. // Journal of Power Sources. – 1999. – V. 81–82. – P. 838.
3. Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. P. 1107.
4. Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L. // Electrochimica Acta. – 1996. 41,1, 21.
5. Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B. // Electrochim. Acta. – 1987. 32, 7, 1107.
6. Iroh J.O., Su W. // J. of Appl. Pol. Sci. – 1999. – V. 71. – P. 2075.
7. К.Л. Левин, Н.С. Пщелко// ВМС, А, 2011, 53, 6, 906 – 917.
8. K. Levine and J. Iroh // Journal of Porous Materials. – 2004. – V. 11. – P. 87.