

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДА СЕРЕБРА (I) НА Ag-Zn СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Оксиды металлов являются перспективными материалами для ряда современных полупроводниковых технологий. Один из возможных вариантов управления свойствами оксидной фазы – использование в качестве подложки бинарных металлических сплавов. Сплавы системы Ag-Zn содержат от 5 до 30 ат. % цинка (альфа-фаза). Формирование оксида осуществлялось потенциостатически в 0,1 М КОН при соответствующей развертке частоты и снятия импедансных характеристик.

Весьма информативным методом исследования строения межфазной границы и кинетики, протекающих на ней процессов является импедансная спектроскопия. Для получения зависимостей полного сопротивления границы раздела электрод/раствор от частоты переменного тока выбрано несколько значений E вблизи пика A_1 (Табл. 1.), но не превышающих это значение.

Таблица 1. Потенциалы максимумов E_m на вольтамперограммах серебра и его сплавах с цинком в 0,1 М КОН при скоростях сканирования 1 мВ/с

Электрод	Ag	Ag5Zn	Ag10Zn	Ag15Zn	Ag20Zn	Ag30Zn
E_{A1}	0,56	0,55	0,53	0,51	0,49	0,47

Полученные результаты обработаны в программе Dummy Circuit Solver и представлены в виде годографов. Для численной обработки результатов спектроскопии выбрана эквивалентная электрическая схема, отражающая наличие электролита, прилегающего к нему растущего оксида, а также границы оксида с металлом (рис. 1) и использованная в [1] для характеристики электрохимического окисления серебра в щелочном растворе.

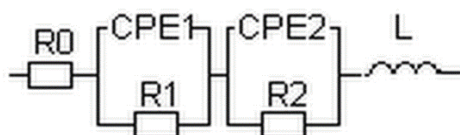


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема для границы раздела Ag, Zn-сплав/щелочной раствор.

Здесь R_0 – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление растущего оксида, CPE_1 – элемент постоянной фазы оксида, C_1 – емкость оксида, R_2 – сопротивление двойного электрического слоя (ДЭС), CPE_1 – элемент постоянной фазы ДЭС, C_2 – емкость ДЭС, L – индуктивность.

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы, моделирующей анодное окисление в щелочном растворе серебра и сплавов.

Электрод	E , В	R_0 , Ом	R_1 , Ом	C_1 , μF	R_2 , Ом	C_2 , μF	$L \cdot 10^{14}$, Гн
Ag	0,40	40,29	909	15,92	0,0074	1,02	5,44
	0,46	60,32	753,6	10,82	142,64	1,31	4,76
	0,48	34,83	1302,6	30,69	517,33	3,87	8,66
	0,52	23,05	94941,3	60,51	1494,66	6,15	5,44
	0,56	26,57	7734,68	91,67	160,47	23,02	6,95
Ag5Zn	0,39	30,96	7272,2	115,86	447,341	8,01	5,77
	0,45	30,54	16672,4	174,87	146,219	69,21	1,26
	0,47	25,41	1034,5	127,54	86,84	60,87	4,71
	0,51	35,61	3018,1	167,79	268,05	84,57	6,47
	0,55	28,39	4540	164,30	48,28	154,78	7,88
Ag10Zn	0,37	33,62	4488,94	126,15	210,65	54,13	8,65
	0,43	31,95	2279,97	164,18	197,88	50,11	3,06
	0,45	30,82	2573,81	229,84	189,91	51,98	6,65
	0,49	36,52	1084,81	211,17	104,39	86,36	9,96
	0,53	25,42	1244,48	234,11	71,79	106,94	1,1
Ag15Zn	0,37	30,56	2002,52	195,15	164,07	46,94	5,82
	0,43	37,13	1351,68	252,48	127,08	47,75	7,82
	0,45	30,69	716,07	273,4	112,46	53,22	9,86
	0,49	32,82	1235,9	336,319	97,97	49,49	1,01
	0,51	30,46	460,47	333,35	116,8	60,77	8,91
Ag20Zn	0,35	29,74	1024,87	112,66	353,314	36,05	9,95
	0,41	31,06	1658,45	144,47	172,19	40,27	6,21
	0,43	31,13	1279,41	142,97	192,04	40,78	4,62
	0,47	32,23	1193,1	146,69	129,03	53,66	8,11
	0,49	29,14	1358,94	165,75	173,25	51,96	3,96
Ag30Zn	0,33	36,19	2436	169,62	80,61	74,47	2,45
	0,39	35,14	2351,01	213,83	68,80	88,18	8,05
	0,41	36,99	809,47	243,33	107,69	89,91	3,11
	0,45	33,03	4748,27	285,26	49,09	122,46	2,40
	0,47	35,11	631,7	443,5	31,72	190,01	9,99

Элемент СРЕ обычно связывают с поверхностной неоднородностью, шероховатостью или фрактальной геометрией, пористостью электродов, и распределениями тока и потенциала, связанными с геометрией электродов.

Результаты расчетов представлены для всех изученных электродов и потенциалов (табл.2.). Сопротивление раствора R_0 составляет в среднем 30 Ом. Индуктивность L крайне мала, порядка 10^{-14} Гн, и не зависит ни от материала, ни от потенциала электрода. Сопротивление ДЭС на всех электродах при любых потенциалах гораздо ниже сопротивления растущего оксидного слоя. По мере увеличения потенциала сопротивление повышается, скорее всего, за счет утолщения оксидной пленки. Значения емкости элемента постоянной фазы, характеризующего оксидный слой, в целом согласуются с результатами, полученными в [2] для серебра. Абсолютные значения емкости оксидной пленки, полученные разными методами, – это величины одного порядка. Емкость оксидного слоя, а также ДЭС, немного увеличивается с ростом E в выбранном диапазоне потенциалов.

Дополнительную информацию о морфологических особенностях формирующихся анодных пленок можно получить из результатов сканирующей электронной микроскопии, представленных на рис. 2. Хорошо видно, что оксид серебра представлен частицами сферической формы.

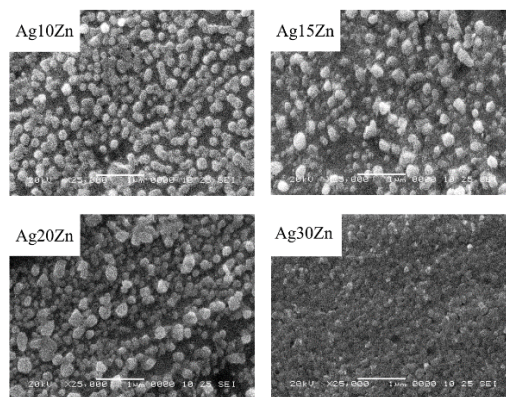


Рис. 2. СЭМ-изображения оксида Ag(I), анодно сформированного на Ag-Zn при разных потенциалах.

Диаметр отдельных частиц составляет 10÷25 нм, что меньше по сравнению с частицами, сформированными на чистом серебре (35 нм). С увеличением концентрации цинка в сплаве диаметр частиц оксида и их общее количество уменьшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grden M. Impedance study on the capacitance of silver electrode oxidised in alkaline electrolyte / M. Grden. Journal of Solid State Electrochem, 2017 – P. 1-12.

2. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. Н.С. Зефирова. – Т. 4 : Большая Российская энциклопедия. – М., 1995. – 639 с.

УДК 678.762.3

Мустафаева Р.Э.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности. Адрес: Азербайджан, Баку, AZ 1010, пр. Азадлыг, 20;

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Необходимость создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе промышленных крупнотоннажных полимеров, в том числе эластомеров, а также необходимость экономии полимерных материалов и рационального использования природного органического сырья-нефти, привели к поискам практически эффективных путей модификации полимеров в условиях традиционной переработки.

Таким образом, в настоящее время имеется множество разнообразных концепций и теорий адгезии полимеров, в которых заключены дополняющие друг друга подходы к пониманию сути этого явления. Знание этих подходов, а также влияния рассмотренных выше факторов, прежде всего, молекулярного строения полимерной основы, на прочность адгезионного соединения, должно помочь найти убедительные аргументы в разъяснении адгезионных и других свойств, исследуемых в данной работе полимеров. [1-3].

При совместной переработке полимеров, например, эластомеров общего и специального назначения, добавлением в эти смеси полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы можно улучшить основные эксплуатационные свойства используемых на практике композиционных материалов, на основе смесей полимеров.

Новый качественный уровень свойств смеси полимеров конкретного назначения может быть достигнут при меньших затратах