

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА**

Р.Б. Васильев, Д.В. Вохмянина

Москва 2011

Содержание

Введение	2
Теоретическая часть	2
Экспериментальная часть	10
Список литературы	15

Введение

Оксиды металлов в нанокристаллическом состоянии используются в производстве функциональных материалов для электрохимических устройств, газовых сенсоров, солнечных элементов и оптоэлектронных транзьюсеров. Такие материалы, как правило, обладают электронной или, в некоторых случаях, ионной или смешанной проводимостью. Например, керамика на основе SnO_2 обладает электронной проводимостью, в то время как гидратированный оксид олова обладает высокой протонной проводимостью; соотношение различных типов проводимости зависит от степени гидратации, а так же от размера кристаллитов. Последний фактор приобретает огромное значение в случае для нанокерамики. Целью данной работы являлось изучение зависимости между размерами зерен и величиной различных вкладов в проводимость.

Теоретическая часть

Одним из наиболее мощных и информативных методов исследования компонент проводимости является метод спектроскопии импеданса. Этот метод основан на анализе отклика системы после наложения на нее возмущающего воздействия, в данном случае – электрического сигнала. Наибольшее распространение получили методы наложения гармонического сигнала с частотой ω на изучаемый объект. Они позволяют получить зависимость электрического отклика системы на внешнее возбуждение.

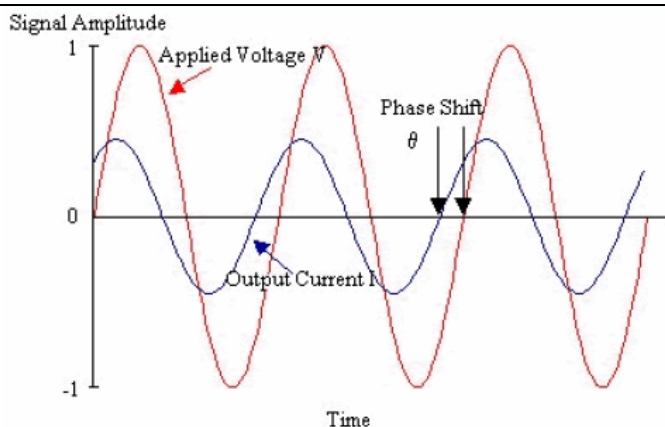


Рис. 1. Схематическое изображение отклика системы на внешнее возмущающее воздействие.

Если на образец наложено напряжение $U^* = U_0 \exp(i\omega t)$, через него потечет ток $I^* = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$, причем в общем случае ток может быть сдвинут по фазе относительно напряжения на угол φ (рис. 1). Полное комплексное сопротивление (импеданс) Z^* образца определяется в соответствии с законом Ома следующим образом:

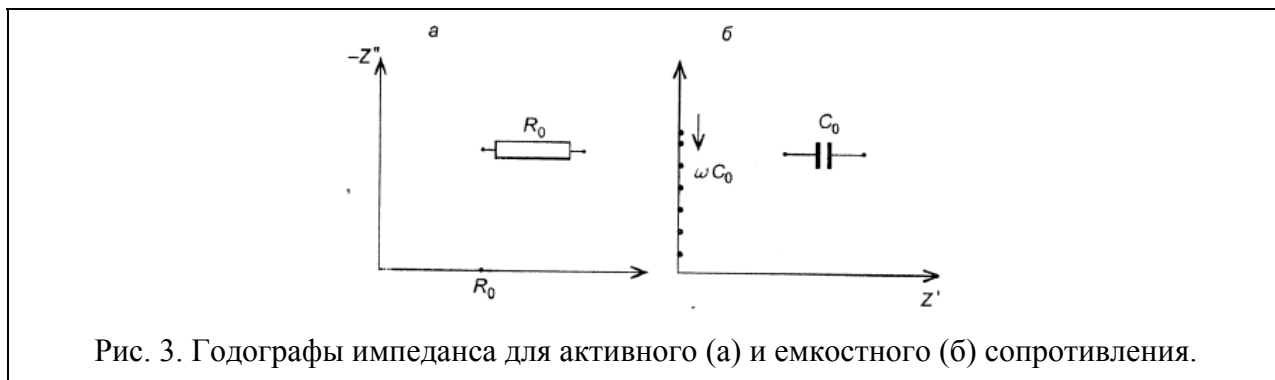
$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \varphi}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi} = Z \cos \varphi - iZ \sin \varphi = Z' - iZ'',$$

где Z' и Z'' – активная и реактивная составляющие импеданса.

Графическая зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Найквиста (Z' , Z'') называется *годографом импеданса* (рис. 2). В случае построения годографа импеданса анализируется соответствие вида годографа изучаемого образца годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (эквивалентной схеме). При этом каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в образце.



Нетрудно видеть, что для чисто активного сопротивления R имеем $Z'_R = R$, $Z''_R = 0$. В плоскости $Z'Z''$ сопротивление R представлено точкой на оси абсцисс Z' при любой частоте ω , как показано на рис. 3,а. При замене сопротивления R на емкость C получим, что $Z^* = 1/i\omega C$, поэтому $Z'_C = 0$, $Z''_C = 1/i\omega C$. Как видно, емкость имеет чисто реактивный характер, зависит от частоты и изображается в плоскости $Z'Z''$ прямой, совпадающей с осью Z'' (рис. 3,б).



Принцип измерения прост. На электрохимическую систему, находящуюся в равновесии, оказывается воздействие малым сигналом и измеряется отклик системы. Сигнал может быть в виде одной синусоидальной волны, либо представлять собой суперпозицию волн с различными амплитудами, частотами и фазами (например, в виде ступени потенциала или тока, импульса, шума). Спектроскопия электрохимического импеданса использует небольшие по амплитуде воздействия на систему, приводящие к небольшим отклонениям системы от состояния равновесия, что влечет за собой целый ряд преимуществ: а) возможность осуществить измерения с высоким разрешением, т.к. отклик системы при малых воздействиях может сохраняться долгое время, что позволяет накопить экспериментальные данные для усреднения; б) упрощение теоретического аппарата и интерпретации откликов в силу линейности ВАХ; в) возможность работы в широком диапазоне времен и частот ($10^{-6} - 10^4$ с, $10^{-5} - 10^6$ Гц).

Любую электрохимическую ячейку (в дальнейшем ЭХЯ) можно представить в виде эквивалентной электрической схемы (в дальнейшем ЭЭС), которая представляет собой комбинацию сопротивлений, емкостей и индуктивностей, являющихся также компонентами математической модели.

Рассмотрим несколько простейших ЭЭС, их годографы иммитанса и физическую интерпретацию элементов цепочек. Для расчета иммитанса цепей, представляющих комбинацию нескольких элементов, будем использовать законы Кирхгофа: при последовательном соединении элементов цепи складываются их сопротивления, в то время как при параллельном – их проводимости.

Схема 1 (рис. 4). Для последовательно соединенных сопротивления R_s и емкости C_s импеданс записывается в виде

$$Z_s^* = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}, \quad Z_s' = R_s, \quad Z_s'' = \frac{1}{\omega C_s}.$$

Ясно, что годограф импеданса представляет собой прямую линию. Адмиттанс этой схемы рассчитывается следующим образом:

$$Y_s^* = 1/Z_s^* = \frac{\omega^2 R_s C_s^2}{1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2} + \frac{j\omega C_s}{1 + \omega^2 R_s^2 C_s^2}.$$

Из этого выражения следует, что обе составляющие адмиттанса Y_s' и Y_s'' являются частотно-зависимыми. Для построения годографа Y_s^* воспользуемся тем, что $Y_s''/Y_s' = 1/\omega R_s C_s$. Подставляя это соотношение в выражение для Y_s' , получим

$$\left(Y_s'\right)^2 + \left(Y_s''\right)^2 - Y_s' / R_s = 0.$$

Это выражение представляет собой уравнение окружности с центром, лежащим на оси абсцисс в точке $(1/2R_s, 0)$ и радиусом $1/2R_s$. Нижняя часть окружности не имеет физического смысла, т.к. в рассматриваемом случае соответствует отрицательной емкости. Поэтому годограф адмиттанса изображается полуокружностью, проходящей через начало координат.



Элементы схемы 1 могут иметь простой физ. смысл. Рассмотрим, например, ионный проводник с одним типом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C_f = \epsilon \epsilon_0 S/d$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ – диэлектрическая проницаемость образца, имеющего площадь S и толщину d . При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет по сути конденсатор. Т.о., ЭХЯ можно представить в виде последовательно соединенных двух конденсаторов $C_{дс}$, характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления самого образца R_0 . Ясно, что схема рис. 4,б легко преобразуется в схему рис. 4,а, где емкость C_s – некоторая эффективная емкость границы электрод/образец (неявно предполагается идентичность природы контактов, в случае одинаковых контактов эффективная емкость равна половине емкости отдельного контакта).

Схема 2 (рис. 5). Для параллельно соединенных сопротивления R_p и емкости C_p адмиттанс записывается в следующем виде

$$Y_p^* = 1/R_p + j\omega C_p, \text{ или } Y_p' = 1/R_p, Y_p'' = j\omega C_p.$$

Для этого случая годограф адмиттанса представляет собой прямую линию. Импеданс этой схемы рассчитывается аналогично адмиттансу схемы 1:

$$Z_p^* = 1/Y_p^* = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}.$$

Нетрудно показать, что

$$(Z_p' - R_p/2)^2 + (Z_p'')^2 = (R_p/2)^2.$$

Это уравнение представляет собой уравнение окружности с центром в точке $(R_p/2, 0)$ радиуса $R_p/2$.

Схема 2 описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. C_p представляет емкость диэлектрика, а R_p – сопротивление «утечки».

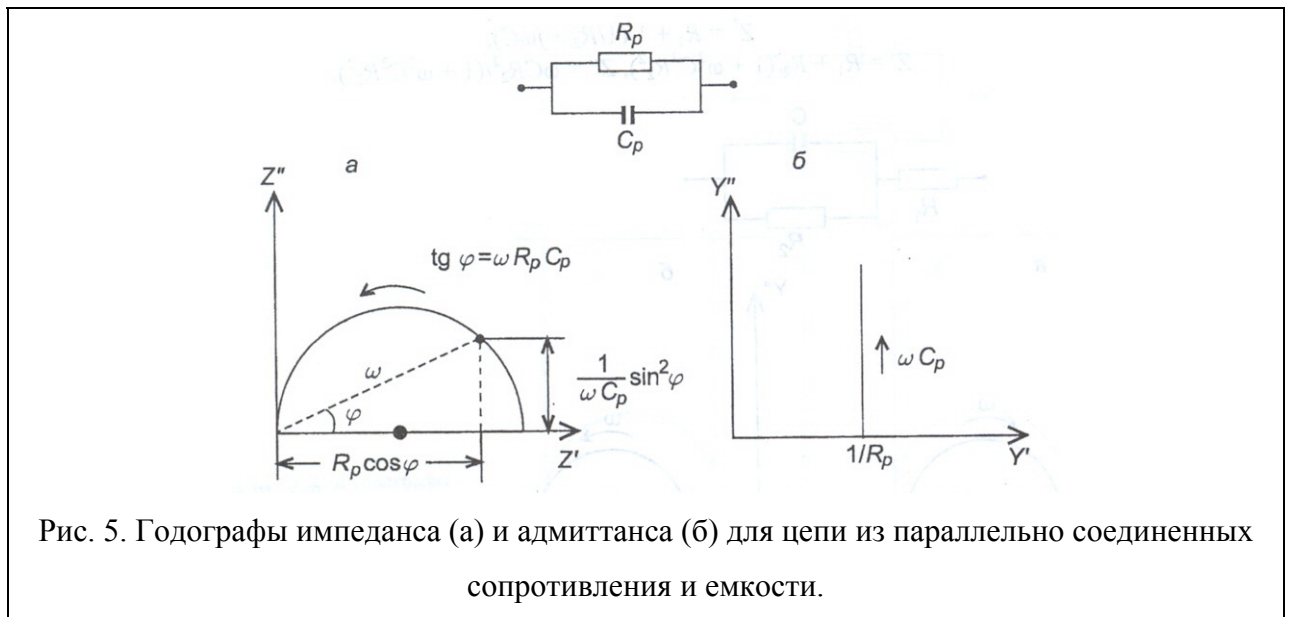


Рис. 5. Годографы импеданса (а) и адмиттанса (б) для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости.

Схема 3 (рис. 6). Проанализируем качественно поведение годографов импеданса для этой схемы. В случае, если постоянные времени $\tau_1 = R_1 C_1$ и $\tau_2 = R_2 C_2$ существенно различны, то нетрудно показать, что годограф импеданса для двух параллельных цепочек, соединенных последовательно, будет представлять две неперекрывающиеся окружности. Если τ_1 и τ_2 отличаются незначительно, то наблюдается перекрывание полуокружностей. Добавление большой емкости C_3 ($C_3 \gg C_{1,2}$) слабо сказывается на форме годографа при относительно высоких частотах (т.к. сопротивление $1/\omega C_3$ мало), но приводит к появлению так называемой «шпоры» (т.е. прямой, выходящей из точки пересечения второй полуокружности с осью абсцисс) в спектре импеданса в низкочастотной области. Возможна следующая интерпретация параметров схемы 5. Цепочка $(R_1 C_1)$ отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллитов) поликристаллического образца (керамики), а цепочка $(R_2 C_2)$ – сопротивлению и (двойнослойной) емкости границ зерен; емкость C_3 соответствует емкости двойного слоя на границе электрод/образец.

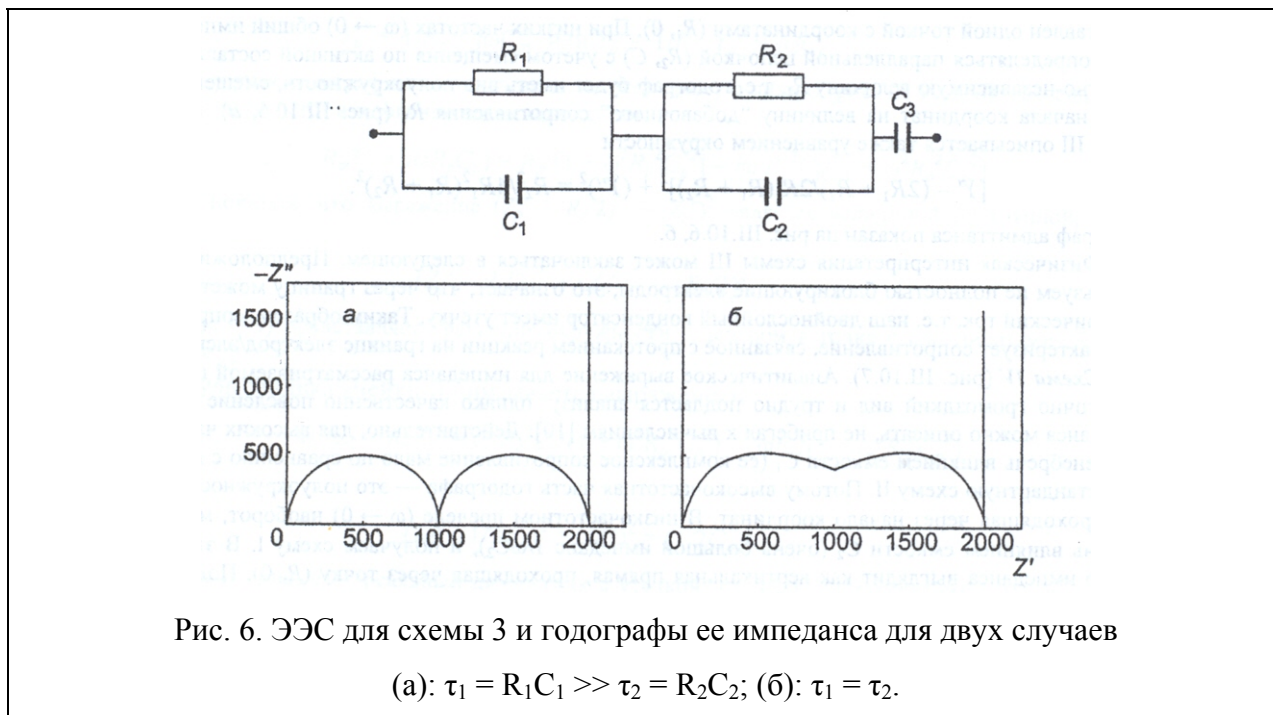
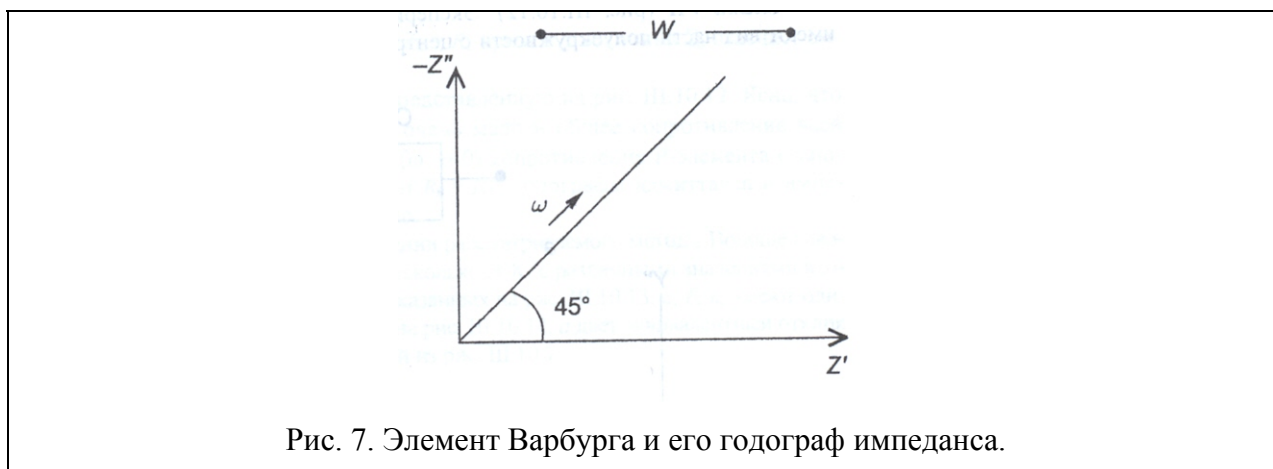


Схема 4 (рис. 7). При изучении электрохимических процессов, протекающих на границе, часто сталкиваются с ситуацией, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется диффузией частиц к межфазной границе. В этом случае в рассмотрение вводится новый элемент электрической цепи – элемент Варбурга, чей импеданс записывается в виде

$$Z_w = (1 - j)W/\omega^{0.5},$$

где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии. Для построения годографа импеданса элемента Варбурга найдем, что отношение $Z''/Z' = 1$. Это означает, что годограф представляет прямую линию, выходящую из начала координат с углом наклона 45° .



Как известно, ЭЭС, описывающая протекание реакции на обратимой границе с учетом скорости подвода реагирующих веществ, будет иметь вид, представленный на рис. 8.

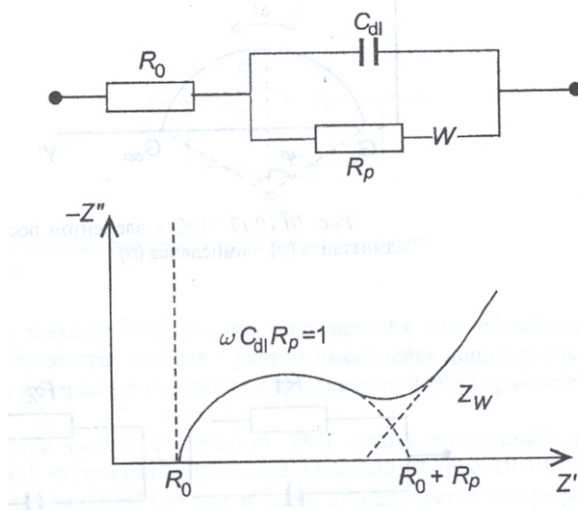


Рис. 8. ЭЭС ЭХЯ и ее годограф.

Здесь R_0 – объемное сопротивление электролита, C_{dl} – емкость двойного слоя на границе, R_p – сопротивление реакции, W – элемент Варбурга. Запишем выражение для импеданса этой схемы

$$Z^* = R_0 + [j\omega C_{dl} + 1/(R_p + Z_w)]^{-1}.$$

Проанализируем поведение годографа импеданса при низких и высоких частотах. При $\omega \rightarrow 0$ можно пренебречь членами, содержащими частотные множители со степенями, большими $\omega^{0.5}$. Тогда получим

$$Z'' = 2W^2C_{dl} - R_0 - R_p + Z'.$$

Это уравнение описывает прямую, проходящую под углом 45° к осям через точку $R_0 + R_p - 2W^2C_{dl}$ на оси абсцисс.

При $\omega \rightarrow \infty$ можно пренебречь членами, содержащими $\omega^{-0.5}$:

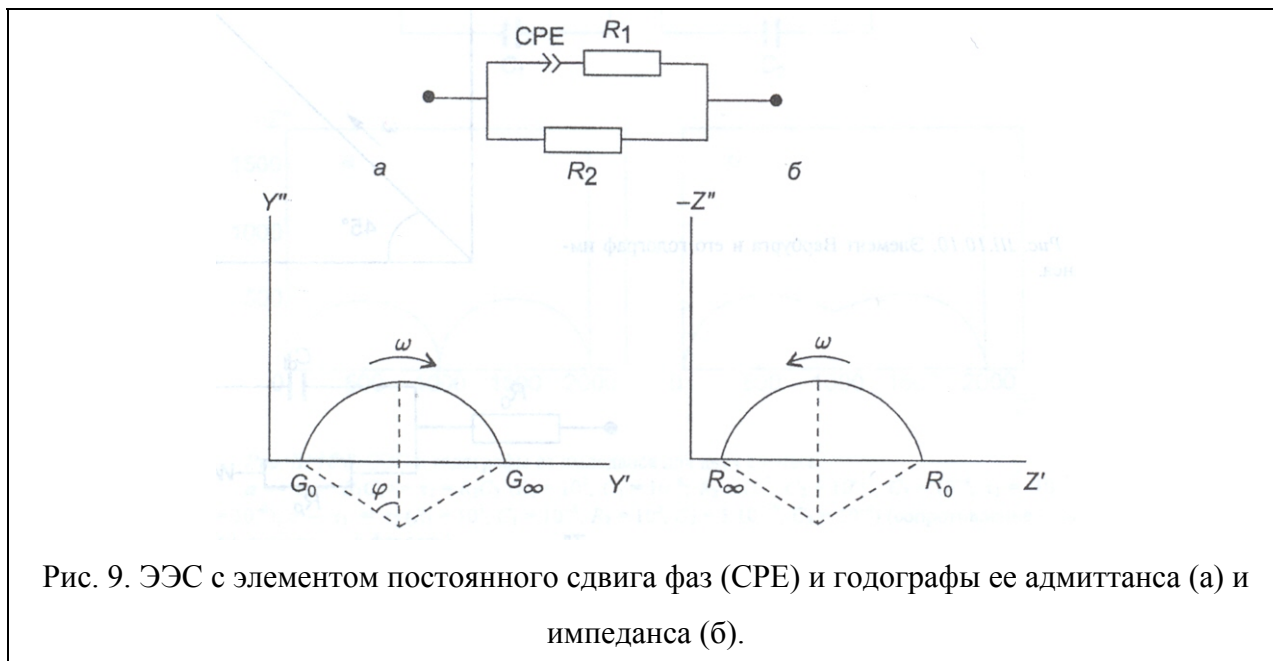
$$(Z' - R_0 - R_p/2)^2 + (Z'')^2 = (R_p/2)^2.$$

Это уравнение описывает окружность с центром в точке $(0, R_0 + R_p/2)$ и радиусом $R_p/2$.

Схема 5 (рис. 9). Экспериментальные зависимости годографов импеданса зачастую имеют вид части полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Для описания такого типа кривых необходимо вводить новый частотно-зависимый элемент электрической цепи, так называемый элемент постоянного угла сдвига фаз (CPE или P), импеданс которого записывается в виде

$$Z_p^* = Z_0 (i\omega)^{-n} = (Z_0 / \omega^n) [\cos(\pi n / 2) - i \sin(\pi n / 2)],$$

где $0 < n < 1$.



В предельном случае $n = 0$, Z_p^* не зависит от частоты и $Z_0 = R$; при $n = 1$ величина Z_0 отвечает емкостному сопротивлению ($Z_0 = 1/C$) и $Z_p^* = -1/\omega C$.

В качестве примера рассмотрим ЭЭС с P – элементом, представленную на рис. 9. Ясно, что при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) сопротивление P – элемента очень мало и общее сопротивление всей схемы составляет $R_\infty = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) сопротивление P – элемента становится очень большим и полный импеданс всей схемы равен $R_0 = R_2$.

Выбор ЭЭС – наиболее сложный момент при использовании рассматриваемого метода. Вообще говоря, одному виду годографа могут соответствовать несколько ЭЭС с различными значениями входящих в них элементов. Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных. Тем не менее в большинстве случаев с учетом имеющейся дополнительной информации об особенностях используемых материалов и ячеек выбор адекватной ЭЭС практически однозначен.

При анализе экспериментальных результатов частотного отклика ЭХЯ можно использовать и частотные зависимости действительной и мнимой частей различных представлений. Так, мнимые части имеют максимумы в окрестностях некоторой характеристической частоты $\omega_0 = 1/RC$. Т.о., легко удастся определить частоты разных релаксационных процессов, протекающих в исследуемой электрохимической системе.

Экспериментальная часть

Образцы порошкообразного SnO_2 , синтезированного при различных температурах (300 – 1000°C) были любезно предоставлены лабораторией Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета. Керамические образцы для электрохимических измерений прессовались в пресс-форме под давлением 90 – 100 МПа в таблетки диаметром 8 мм и толщиной в диапазоне 1,6 – 2,4 мм. Эти образцы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford (фотографии получены Гаршевым А.В. (факультет наук о материалах)). Также провели исследования методом РФА, размеры кристаллитов, вычисленные из уширений пиков по формуле Дебая-Шерера, составляли 3, 9 и 22 нм для температуры отжига 300°, 500° и 700°C, соответственно. Золотые контакты были нанесены на противоположные плоскости таблеток методом вакуумного напыления.

Был также исследован образец SnO_2 , синтезированный при температуре 500°C, по предварительным данным обладающий меньшими размерами кристаллитов, чем предыдущая серия образцов; он также был предоставлен лабораторией Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии химического факультета.

Электрохимические измерения проводились в ячейке с прижимными контактами на потенциостате/гальваностате Solartron 1287 с анализатором частот Solartron 1255B при комнатной температуре. Амплитуда сигнала сравнения варьировалась от 50 до 125 мВ, измерения проводились в интервале частот 1 – $3 \cdot 10^6$ Гц. Частотная зависимость комплексного сопротивления анализировалась с использованием программы ZView2 (Scribner Associates). Ошибка аппроксимации не превышала нескольких процентов.

Микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 10.

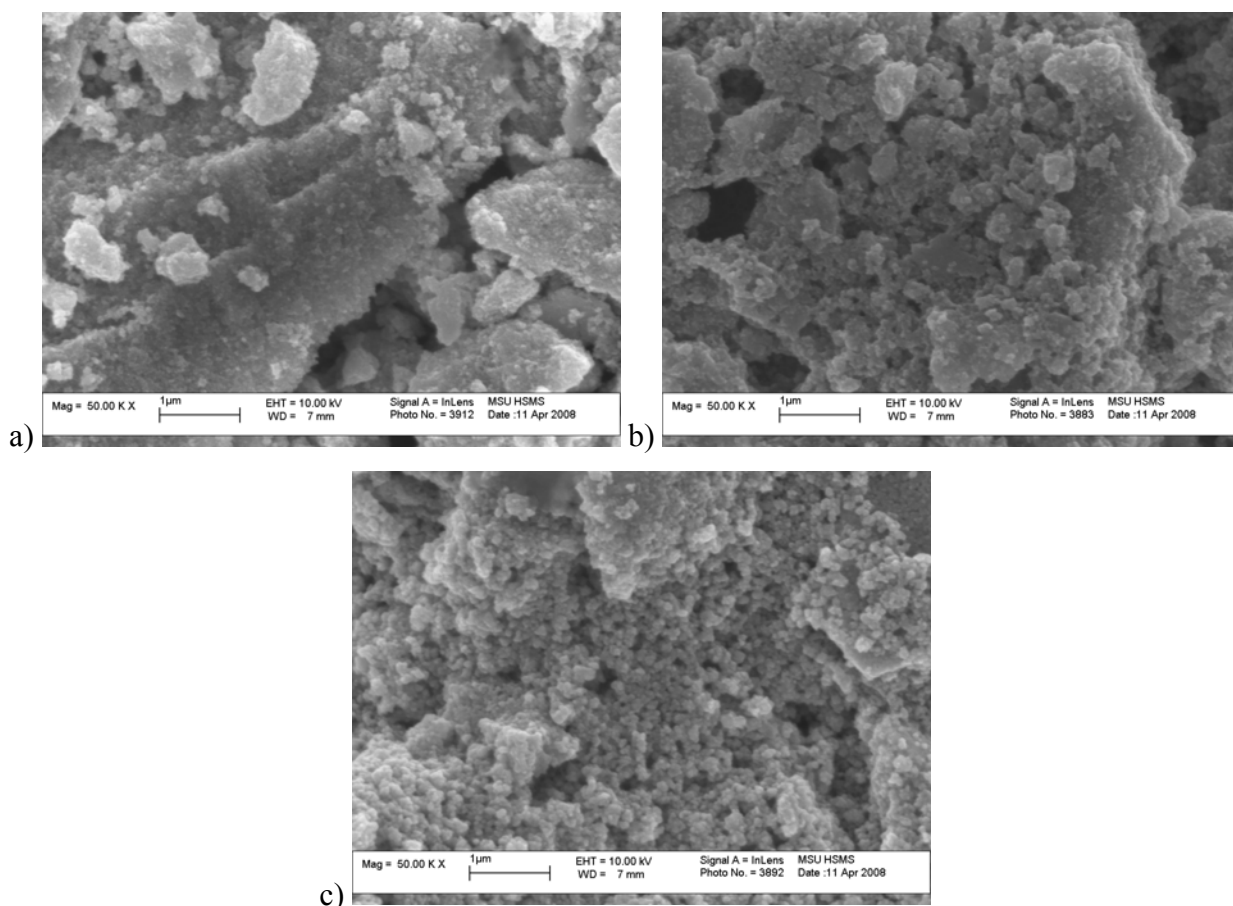


Рис. 10. Микрофотографии образцов керамики на основе SnO_2 , отожженных при температуре 300° (а), 500° (б) и 700° (в) (фотографии получены Гаршевым А.В. (факультет наук о материалах))

Типичный вид спектра импеданса в координатах Найквиста представлен на рис. 11. Эквивалентная схема, описывающая такие спектры, также приведена на рисунке. Она состоит из двух последовательно подключенных контуров, каждый из которых включает параллельно подключенные сопротивление и емкость, а также сопротивления контактов и элемента постоянной фазы. Параметры, полученные при аппроксимации экспериментальных данных, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры спектра импеданса для образцов.

T, °C	R_1 , кОм	C_1 , пф	R_2 , кОм	C_2 , мкф	n_1	C_3 , мкф	n_2
300	8,5	17,2	1,1	1,1	-	11,5	0,58
500	9,5	102,7	160,8	3,9	0,18	-	-
700	20,1	60,2	104,5	2,1	0,14	-	-

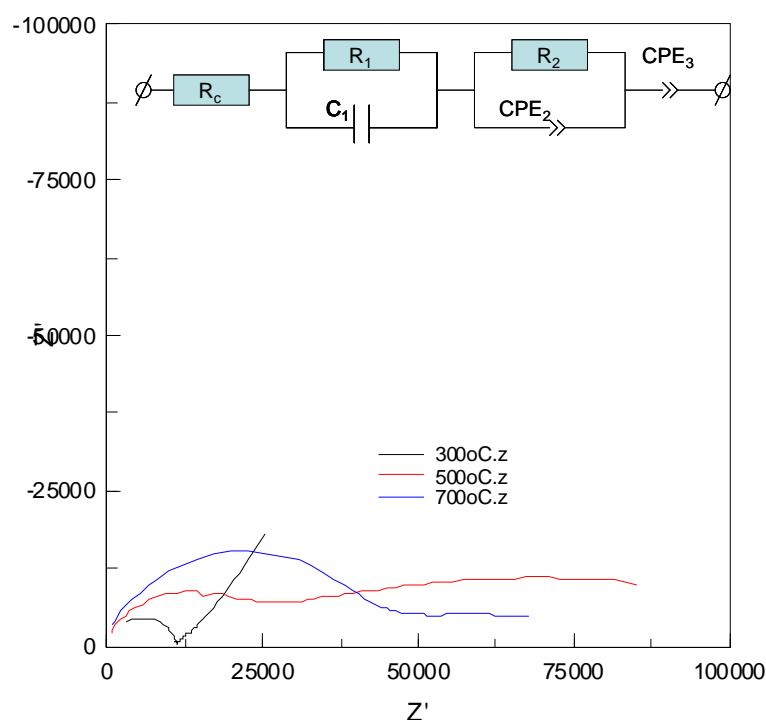


Рис. 11. Спектр импеданса образцов SnO_2 при комнатной температуре. Над рисунком показана эквивалентная схема для данного случая.

Контур R_1C_1 , предположительно, характеризует проводимость по объему зерен; контур R_2CPE_2 , возможно, связан с прыжковой проводимостью по границам образца, что выражается в его сильно искаженной форме (ввиду сильно размытого спектра распределения по длине прыжков не существует определенного характерного времени релаксации, что выражается в почти параллельном оси абсцисс участке частотной зависимости импеданса). Элемент постоянной фазы характеризует протонную диффузию в образце, он исчезает при повышении температуры отжига. Этот факт говорит о том, что протонная составляющая проводимости доминирует для гидратированных оксидов с небольшим размером зерен, отожженных при более низких температурах. Увеличение температуры отжига приводит к уменьшению ионной составляющей проводимости.

Зависимость проводимости от температуры отжига, рассчитанная из спектров импеданса, показана на рис. 12. Видно, что проводимость уменьшается в несколько раз при изменении температуры отжига с 300°C до 700°C .

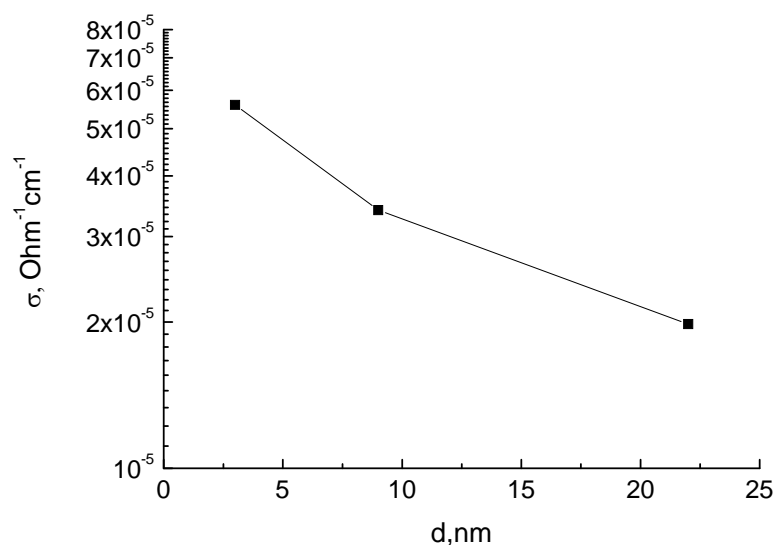


Рис. 12. Зависимость проводимости от размера кристаллитов для образцов SnO_2 при комнатной температуре.

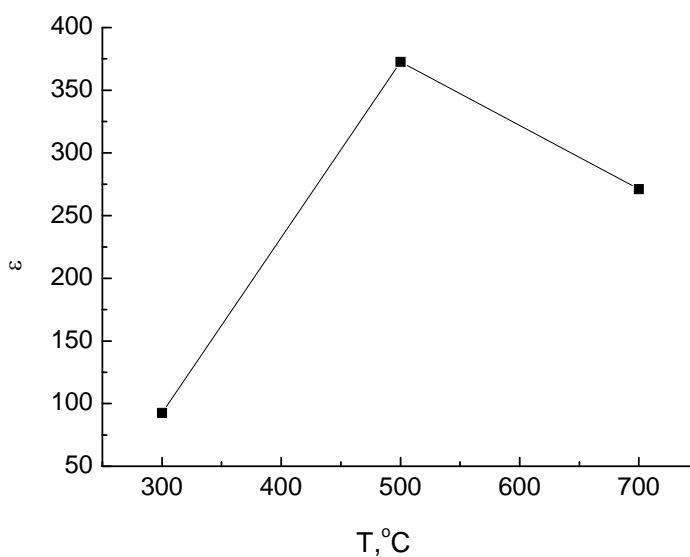


Рис. 13. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости от температуры отжига для образцов SnO_2 при комнатной температуре.

Также из спектров были рассчитаны диэлектрические проницаемости образцов. График зависимости относительной диэлектрической проницаемости представлен на рис. 13. Из графика видно, что зависимость имеет сложный, немонотонный характер.

Спектр импеданса для образца $\text{SnO}_2 - \text{HS}$, отожженного при 500°C , представлен на рис. 14. Видно, что годограф импеданса отличается от образца, отожженного при той же температуре, из предыдущей серии, в частности, отсутствует сильно деформированная

низкочастотная полуокружность, которую мы связывали с прыжковой проводимостью. Схема для аппроксимации данного спектра также представлена на рисунке.

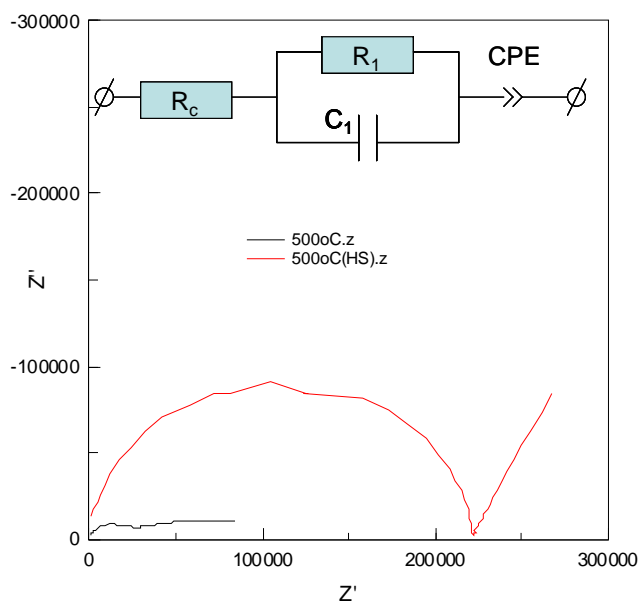


Рис. 14. Годограф импеданса для образца $\text{SnO}_2 - \text{HS}$, отожженного при 500°C , при комнатной температуре и эквивалентная схема для него.

Параметры аппроксимации, вычисленные из спектра импеданса, таковы: $R_c = 8,1$ кОм, $R_1 = 206,1$ кОм, $C_1 = 5,15$ пф, $C_2 = 2,14$ мкф, $n = 0,63$. Ошибка аппроксимации не превышала нескольких процентов. Рассчитанные из этих параметров величины проводимости и относительной диэлектрической проницаемости равны $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и 25,5, соответственно. Проводимость образца существенно ниже, чем для образцов предыдущей серии, что может свидетельствовать о меньшем размере зерен (и большей поверхности), что подтверждает предварительную информацию. Кроме того, из рисунка 14 видно, что в образце присутствует протонная диффузия, несмотря на достаточно высокую температуру отжига.

Список литературы

1. **J. Ross Macdonald** *Impedance spectroscopy. Impphasizing solid materials and systems.* **Wiley Interscience publication**, 1990
2. **Bard A.J., Faulkner L.R.** *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* (2ed., Interscience publication) , 2001
3. **А. К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин.** *Ионика твердого тела* **Издательство Санкт-Петербургского Университета**, 2000
4. **Ф. Шольц,** *Электроаналитические методы.* **БИНОМ. Лаборатория знаний**, 2006
5. **Б. М. Графов, Е.А. Ушке.** *Электрохимические цепи переменного тока.* **Наука**, 1973