

УДК 621.794

С.И. Кричмар, Б.Б. Кедровский

ЗАВИСИМОСТЬ ИМПЕДАНСА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА МЕТАЛ ЭЛЕКТРОЛИТ

Вивчено залежність імпедансу гладких мінідисккових електродів та електродів з шорсткою поверхнею. Встановлено, що вимірювання електрохімічного імпедансу дозволяє достатньо точно оцінити розміри площі малих об'єктів та об'єктів із складним рельєфом поверхні.

Введение. При соприкосновении проводящего материала с электролитом на поверхности раздела возникает двойной электрический слой [1]. Заряд у поверхности металла из-за высокой проводимости локализован в очень тонком слое размерами в одну молекулу. В электролите, благодаря броуновскому движению, противоионы образуют заряженный слой, размытый по размерам, в зависимости от обстоятельств, в частности, от концентрации электролита, до нескольких десятков диаметров молекул. Если рассмотреть эквивалентную электрическую схему проводимости этого слоя, то она может быть представлена в первом приближении в виде конденсатора с утечкой, более точно в виде распределения емкости и сопротивления в коаксиальном кабеле (рис. 1).

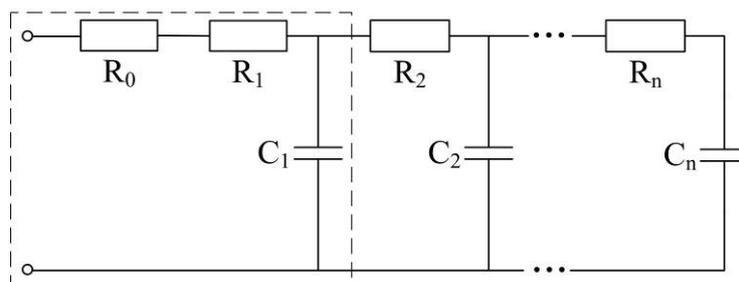


Рис. 1. Эквивалентная схема распределения активного сопротивления и емкости в коаксиальном кабеле

Комплексное сопротивление такой границы раздела называется электрохимическим импедансом Z .

$$Z = \frac{1}{S} \left(\frac{1}{2\pi\nu c} + \rho l \right) + R_0, \quad (1)$$

где ν – частота, $c = \varepsilon/l$ – емкость, ε – диэлектрическая постоянная, ρ – удельное сопротивление, S – площадь поверхности, l – толщина двойного электрического слоя, R_0 – омическое сопротивление системы, зависящее от расположения исследуемого образца в ячейке.

На практике свойство импеданса двойного электрического слоя используется при изготовлении электролитических конденсаторов [2].

Между слоями возникает разность потенциалов так называемых дзета-потенциалов. Дзета-потенциал играет большое значение в абсорбционных процессах, в частности процесса закрепления красителей [3].

В [4] предложен способ измерения площади поверхности сложного профиля путем образования на измеряемой и эталонной поверхностях электрических конденсаторов. Измеряют емкости полученных конденсаторов и по результату сравнения определяют степень шероховатости и неровности. Формирование обоих конденсаторов производят в идентичных условиях путем нанесения нижнего электропроводящего слоя, диэлектрического слоя и верхнего электропроводящего слоя, повторяющих неровности и микропрофиль этих поверхностей.

Задача настоящей работы – показать возможность определения площади поверхности проводящего материала через измерения импеданса двойного электрического слоя, в частности, микроизборожденной поверхности.

Возможность измерения размеров площади вытекает из того, что согласно формуле (1), импеданс обратно пропорционален площади. Что бы убедиться в этом, проведена серия опытов с минидисковыми электродами размеры площади которых можно достаточно точно оценить.

Измерения площади плоских гладких электродов

Было изготовлено серию минидисковых электродов, расположенных на поверхности изолятора, и измерено их площади и импеданс. Площадь рассчитывали через измерения диаметра диска с помощью микрометра с точностью 0,01мм. Емкость измеряли мультиметром DT9502. Нами установлено, что мультиметр работает по классической схеме, где последовательно включены генератор, измеряемый элемент и гальванометр переменного тока.

Во время организации двойного электрического слоя на поверхности раздела электролит – проводник могут абсорбироваться молекулы органических веществ, нарушая структуру ДЭС. Для того, чтобы уменьшить влияние случайных загрязнителей, в электролит добавлено ПАВ, которое образует пленку на поверхности раздела фаз и вытисняет молекулы загрязнителя.

Установлено, что показания мультиметра устанавливаются не сразу. Это объясняется тем, что в частности, между электродами существует разность гальванических потенциалов, поэтому в процессе измерения через ячейку протекает небольшой электрический ток, следовательно, происходит зарядка двойного электрического слоя, в результате повышения на нем во времени разности потенциалов. Поскольку (особенно для маленьких электродов) время стабилизации достаточно велико, измерения проводились через 60с. Во всех случаях емкость росла во времени. Были выбраны такие условия измерения, при которых омическое сопротивление электролита и его колебания от опыта к опыту были сведены к минимуму. Для каждого образца проводилось пять параллельных измерений емкости.

Электрод состоит из корпуса и проводника, покрытого слоем диэлектрика (рис. 2). При изготовлении электродов, в качестве проводника был взят медный провод определенного диаметра, который размещен в трубчатом корпусе из полиэтилена. Пространство между корпусом и проводником залито эпоксидной смолой. Торец электрода зачищен наждачной бумагой, отполирован войлоком с пастой ГОИ и очищен с помощью ПАВ.

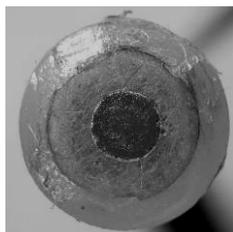


Рис. 2. Внешний вид минидискового электрода

Измерительная ячейка выполнена в виде металлического стакана, размеры которого превосходят размеры электрода в несколько тысяч раз. Поэтому влияние сопротивления основного объема электролита для нашего случая пренебрежимо мало по сравнению с импедансом. Держатель электрода позволял располагать его в центре. Электролит заливался до определенного уровня. В качестве электролита использовано 200мл водного раствора натрия хлор(1%) с добавлением ПАВ (2%).

В таблице 1 приведены результаты измерений емкости дисковых электродов диаметров 0,25-2,75мм и отношения емкости к площади электрода. Как видно, отношение К во всех опытах принимает значение близкое к 0,12, из чего следует, что импеданс двойного электрического слоя пропорционален площади поверхности.

Таблица 1

Результаты измерений емкости дисковых электродов и отношения емкости к площади электрода

Диаметр электрода D, мм	Емкость C, мкФ	Среднеквадратичная ошибка S, %	Отношение емкости к площади электрода К
0,25	0,01	8,27	0,11
0,8	0,08	2,35	0,13
1,2	0,17	1,99	0,12
1,75	0,35	0,69	0,11
2,5	0,76	0,51	0,12
2,75	0,89	0,38	0,11

В таблице 2 приведен пример воспроизводимости пяти параллельных опытов. Как следовало ожидать, погрешность единичного измерения убывала от 8,2 процентов, для электрода диаметра 0,25мм, до 0,38 процента, для электрода 2,75мм.

Таблица 2.

Пример воспроизводимости параллельных опытов

Диаметр электрода D, мм	Емкость C, мкФ		Среднеквадратичная ошибка S, %	Отношение емкости к площади электрода
	C _i	C _{ср}		
2,75	0,888	0,887	0,382	0,11
	0,885			
	0,887			
	0,883			
	0,892			

Измерение площади изборожденной поверхности

Сравнивали импеданс двойного электрического слоя гладкой и изборожденной поверхности.

В качестве объекта с изборожденной поверхностью выбрана метрическая резьба. Для нее достаточно точно известны соотношения между шагом и размером профиля $2,2 \pm 0,1$. Шаг отражает ширину канавки, а, следовательно, пропорциональный площади виртуальной поверхности. Профиль – площади поверхности, образующей канавку.

Опыты проводили следующим образом. Использовали отрезки нержавеющей стали с рабочей длиной 5,0мм, диаметром 2,0мм. С гладкой поверхностью – эталонный образец. С такими же габаритами, но с резьбой М2 – исследуемый образец. Их последовательно погружали в электролитическую ванну, описанную выше. Далее измеряли емкости и рассчитывали отношения между изборожденной и гладкой поверхностью.

В результате статистической обработки пяти параллельных измерений, для электролита 1% натрий хлор, отношение емкостей эталонного и исследуемого образцов составляет 1,79, со среднеквадратической ошибкой – 22,55%. При концентрации 2% ПАВ в этом же электролите – отношение 2,24, а среднеквадратическая ошибка – 0,08%. Полученное экспериментальное соотношения в пределах погрешности совпадает с расчетным.

Таким образом, показана возможность измерения размеров площади малых проводящих объектов, включая изборожденную поверхность.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Введение в электрохимическую кинетику. Учеб. Пособие дл вузов. Под. Ред. А. Н. Фрумкина. М.: «Высш.школа». – 1975.
2. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия. – 1988. – 400с.
3. Фроштер Г. Химия и физическая химия текстильных вспомогательных материалов. Т .1. – М.: Научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности. – 1956. – 202с.
4. А.с. №1019232, СССР, G01B7/34, Е.А. Хагемейстер, А.Е. Мишин, 1983, Бюл.19.

КРИЧМАР Савва Иосифович – д.х.н., профессор кафедры органического и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- физическая химия;
- электрохимия;
- инструментальные методы химического анализа.

КЕДРОВСКИЙ Борис Борисович – аспирант кафедры органического и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- физическая химия;
- электрохимия.