

03

Низкочастотные осцилляции импеданса движущегося электролита в режиме электроосмоса

© М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, В.Г. Гоффман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Саратовский государственный технический университет
(Политехнический институт)
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2014 г.

Исследован импеданс электролита в условиях электроосмотического течения. В области субгерцовых частот обнаружены осцилляции импеданса, обусловленные резонансными механическими колебаниями, возникающими при протекании электролита. На основании спектра осцилляций сделаны предположения о типе резонансных колебаний.

Данная работа инициирована обнаруженной в [1] аномалией переходных характеристик суперконденсаторов. Имевшиеся данные позволяли предположить, что наблюдавшаяся аномалия явилась проявлением инерции при движении электролита. Такое предположение имеет известные аналоги. Так, например, известно, что аккумуляторы, содержащие значительные количества электролита, могут иметь индуктивную составляющую импеданса вследствие инерции электролита [2]. В твердых электролитах проявление инерции ионов-носителей тока обнаружено экспериментально [3].

Особенности импеданса жидкого электролита, имеющего в отличие от твердого возможность двигаться, не изучались. Можно показать,

что при учете тока, протекающего только в объеме электролита, равномерное движение электролита не должно изменять импеданс. Однако наличие границ сред приводит к качественно иной ситуации.

На границе электролита и стенки всегда имеется двойной заряженный слой. При этом часть зарядов, составляющих двойной слой со стороны жидкости, локализована на стенках. Тем самым способная двигаться часть электролита будет содержать нескомпенсированный заряд и будет перемещаться под действием электрического поля. Такое явление известно под названием „электроосмос“. В настоящее время подходы, основанные на электроосмосе, используются для создания химических сенсоров и приборов так называемой микрофлюидики [4].

Оценим возможное влияние электроосмотического течения на импеданс. Нескомпенсированный заряд расположен у поверхности трубки, по которой может течь электролит. Количество нескомпенсированного заряда будет пропорционально площади соприкосновения электролита со стенками S ($S = 2\pi RL$, R , L — радиус и длина трубки соответственно), удельной емкости двойного слоя (C_{sp}) и так называемому z -потенциалу (ξ) [4], зависящему от рода вещества стенки и параметров раствора

$$Q = (2\pi RLC_{sp}\xi). \quad (1)$$

В электрическом поле E заряды придут в движение; в стационарном случае скорость их дрейфа $V_D = \mu_{eo}E$ (μ_{eo} — так называемая электроосмотическая подвижность, в большинстве случаев величина порядка $10^3 - 10^{-5}$ ($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$). Отсюда

$$U = EL = Z(2\pi RLC_{sp}\xi)(\mu_{eo}E)/L, \quad (2)$$

Z — комплексный импеданс трубки с протекающим электролитом. Можно найти дополнительную комплексную проводимость канала Y_{eo} (Y — адмиттанс), обусловленную электроосмотическим течением

$$Y_{eo} = 1/Z = 2\pi RC_{sp}\xi\mu_{eo}/L. \quad (3)$$

Проводимость объемного электролита в том же канале (заряды катионов и анионов предполагаются равными, диссоциация — полной)

$$Y_{vol} = (\pi R^2/L)nq(\mu_{cat} + \mu_{an}). \quad (4)$$

Отсюда можно найти отношение величин проводимостей по двух механизмам

$$Y_{eo}/Y_{vol} = 2C_{sp}\xi\mu_{eo}/Rnq(\mu_{cat} + \mu_{an}). \quad (5)$$

Подставляя величину $C_{sp} \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$, $\xi \sim 10^{-1} \text{ V}$ (из [5]) и считая $R = 0.1 \text{ cm}$, $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ и $n = 6 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ($n = 0.001 \text{ M}$), сумму подвижностей $(\mu_{cat} + \mu_{an})$ порядка $\sim 0.0007 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [6], получаем, что дополнительная проводимость в макроскопическом канале составляет достаточно малую часть суммарной проводимости ($10^{-6} - 10^{-7}$), трудную для непосредственного выделения.

Однако влияние электроосмотического течения на импеданс не ограничивается малым аддитивным вкладом. В лабораторных условиях жидкость ограничена объемом сосуда, в связи с чем у жидкости появляются собственные механические колебания с характерными частотами. Поскольку источником энергии для таких колебаний является то же электрическое поле, что возбуждает и электроосмотическое течение, то устройство — источник поля (напряжения) должен ощущать изменение импеданса нагрузки в некоторой частотной области, что существенно легче зафиксировать экспериментально, чем просто малый аддитивный вклад.

При создании экспериментального устройства основное внимание было обращено на необходимость устранить из регистрируемого сигнала разности потенциалов между электролитом и электродами, которые могут маскировать исследуемый эффект или являться причиной ложных сигналов. Поэтому в данной работе были применены инертные (углеродные) электроды и четырехконтактный метод измерения импеданса. Схема измерительной ячейки показана на рис. 1. Она состояла из двух контактных блоков, соединенных трубкой, по которой протекал электролит. Для измерений импеданса использовались анализатор импеданса Solartron 1260 и химический интерфейс Solartron 1287. Эксперименты проводились в области частот $10^6 - 10^{-2} \text{ Hz}$ как в режиме задания амплитуды переменного тока (АС), так и в режиме задания амплитуды напряжения АС. Основная часть измерений была проведена с водными растворами поваренной соли с концентрациями $0.001 - 1 \text{ M}$.

В контрольных экспериментах трубка с электролитом в ячейке (рис. 1) удалялась, отверстия в контактных блоках закрывались, внутренние объемы контактных блоков заполнялись электролитом, что обеспечивало сохранение конфигурации проводящих тел, определяю-

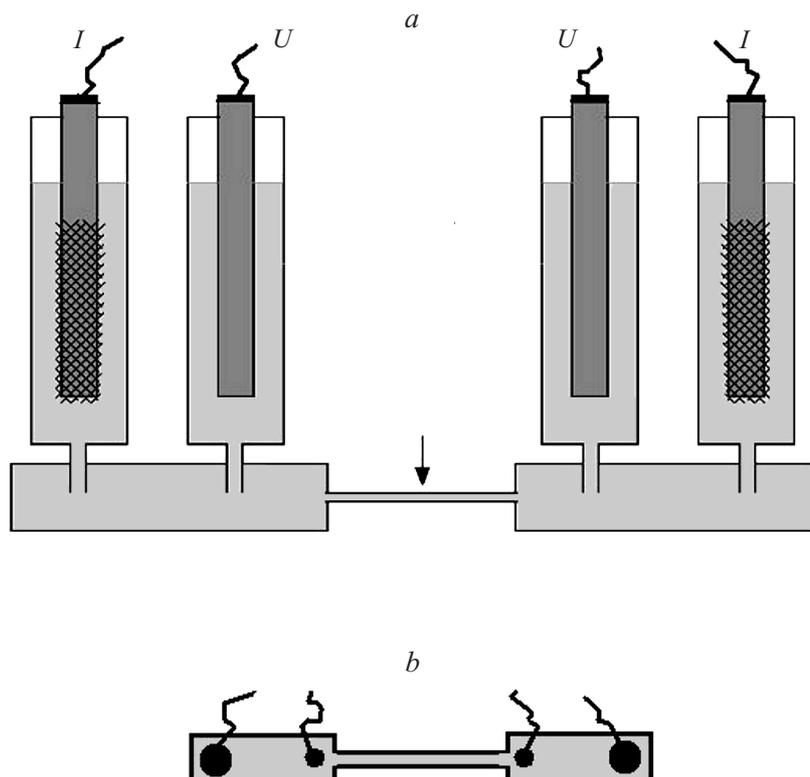


Рис. 1. Измерительная ячейка (а) и соответствующая ей схема измерений импеданса (b).

щих паразитные емкости. Обычным резистором, номинал которого соответствовал сопротивлению канала с электролитом, соединялась внутренняя пара электродов. Тем самым узкий канал с электролитом оказывался замещенным электронным проводником. Ни в одном контрольном эксперименте осциллирующие зависимости не наблюдались.

Наблюдавшиеся зависимости импеданса от частоты имели сложный характер. Наиболее интересными в контексте влияния движения на импеданс представляются зависимости в низкочастотной, субгерцовой области частот. Типичные зависимости такого рода представлены на

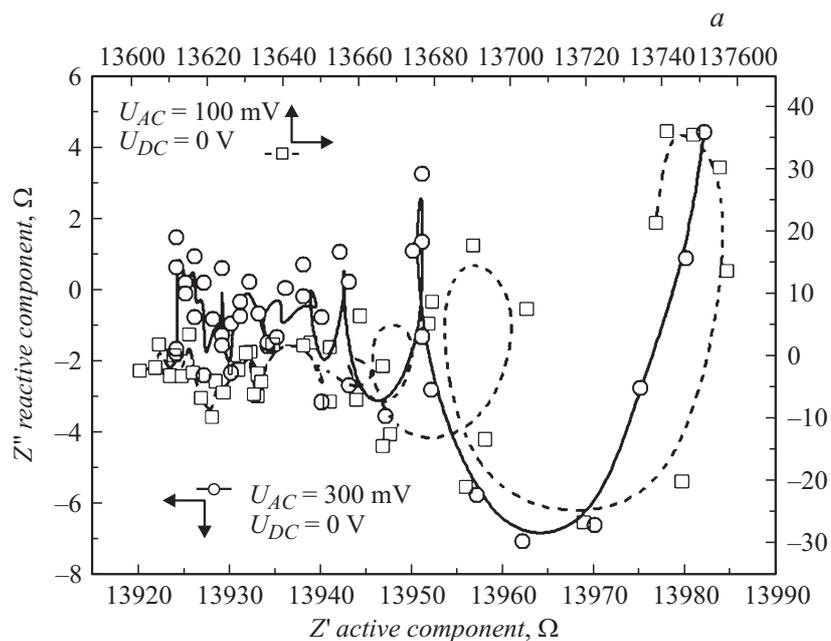


Рис. 2. *a* — годограф импеданса канала с электролитом в области частот 0.03–20 Hz. Амплитуды действующего переменного напряжения указаны на графике. *b* — зависимость мнимой компоненты (шкала по левой вертикальной оси) и фазы (по правой вертикальной оси) комплексного импеданса от частоты в области частот 0.03–20 Hz. Амплитуды действующего переменного напряжения указаны на графике.

рис. 2, *a, b*. На рис. 2, *a* показаны годографы импеданса (зависимость $Z''(Z')$; частота является параметром графика) в области частот 0.03–20 Hz. На рис. 2, *b* данные тех же экспериментов представлены в виде графика зависимости $Z''(f)$ (Z'' — реактивная компонента импеданса) и $\varphi(f)$ (φ — фазовый угол импеданса) от частоты.

На рис. 2, *a* отчетливо видно, что годограф имеет необычный спиральный характер, различимы несколько петель спирали. Данные на рис. 2, *b* согласуются с данными на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* видно относительно большой шумовой фон в области вблизи 10 Hz; затем

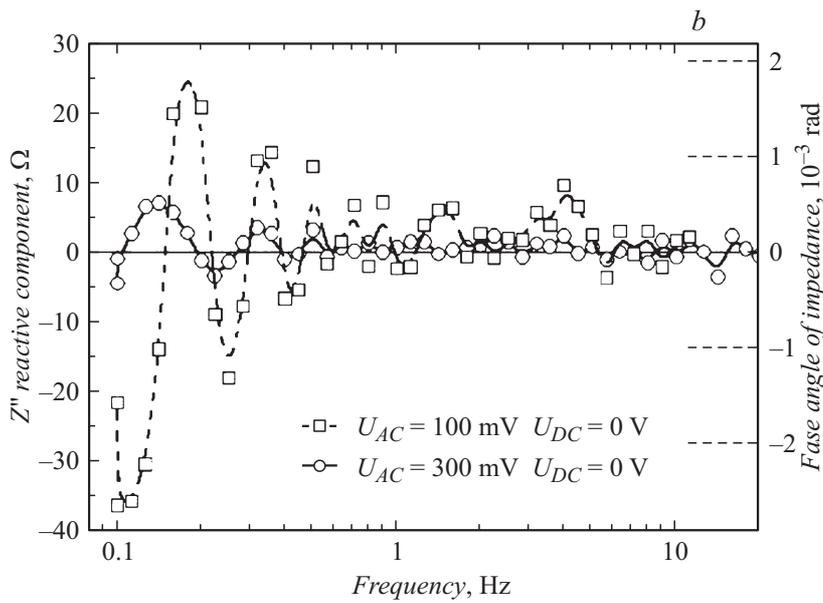


Рис. 2 (продолжение).

в области 1–10 Hz разброс (шумы) заметно уменьшается, а ниже 1 Hz появляется осциллирующая зависимость с возрастающей амплитудой. На зависимости активной компоненты и модуля импеданса осциллирующая зависимость не проявляется. Это легко объяснимо, так как проводимость канала с электролитом много больше амплитуды осцилляций; а поскольку слабая модуляция мнимой части складывается в суммарный импеданс квадратично, то это дает крайне слабый вклад в модуль импеданса.

На каждом из рисунков 2, *a*, *b* представлены зависимости для двух амплитуд переменного тока. Видно, что осциллирующие зависимости для разных амплитуд не совпадают ни по амплитуде, ни по фазе. Это показывает, что осцилляции возбуждаются в нелинейной системе.

Осциллирующие зависимости наблюдались при различных параметрах эксперимента. При непосредственном повторении эксперимента зависимости хорошо воспроизводились. Более отчетливо осцилляции

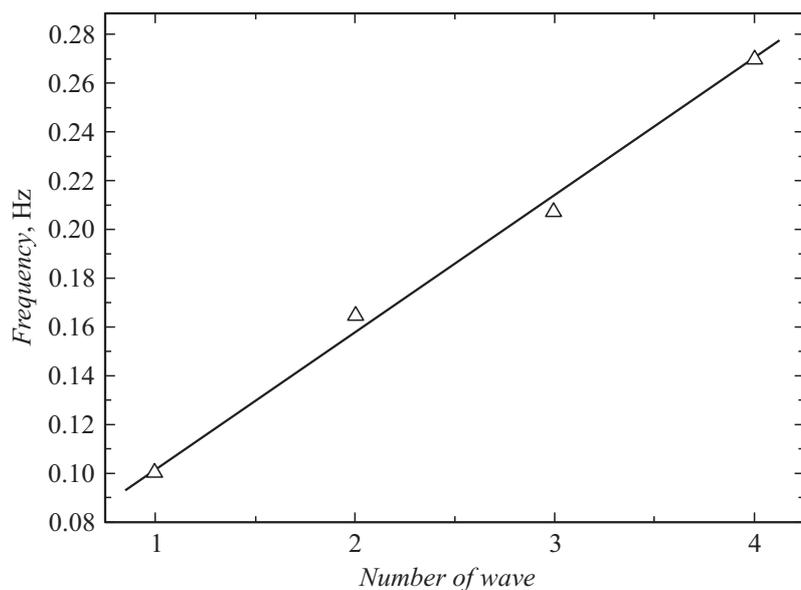


Рис. 3. Положения осцилляций (по нулевой фазе импеданса) на частотной шкале. Видно, что расстояния между резонансами хорошо соответствуют эквидистантному распределению.

наблюдались при низких концентрациях электролита, по-видимому, потому что в этом случае сопротивление канала с электролитом меньше шунтирует процессы, вызывающие осцилляции импеданса.

Последовательность частот осцилляций (определенная по пересечению нулевой фазы четырьмя самыми явно выраженными низкочастотными осцилляциями) приведена на рис. 3. Взаиморасположение осцилляций хорошо соответствует равноудаленным интервалам. Такое должно наблюдаться в случае возбуждения обертонов в резонансной системе.

Однако природа наблюдавшихся осцилляций не тривиальна. Легко убедиться, что близкие к окружностям годографы импеданса (и соответствующие зависимости с осцилляциями фазы) должны соответствовать резонансным системам [7]. Осцилляции на равноотстоящих частотах были бы типичны для случая возбуждения обертонов резонансной

системы, что хорошо известно в акустике. Однако частоты порядка 0.1–1 Hz, при которых наблюдаются осцилляции, не могут соответствовать акустическим колебаниям. Резонансные акустические колебания в данном устройстве имели бы частоты порядка $f \sim U/L$ (L, U — размер ячейки, скорость звука), что в нашем случае составило бы величину на три-четыре порядка выше наблюдаемой. Столь низкие частоты — герцовые и субгерцовые — могут принадлежать так называемым гравитационным колебаниям, когда возвращающая сила в колебательной системе возникает из-за действия силы тяжести на разные уровни жидкости в контактных блоках, или капиллярным колебаниям, или связанным гравитационно-капиллярным модам [8].

Сама постановка эксперимента более благоприятна для возбуждения гравитационных колебаний. В грубом приближении ячейку можно представлять подобием U -образной трубки, в которой электрическое поле, действуя на заряды двойного слоя, раскачивает жидкость. Однако понятен и механизм, благодаря которому могут возбуждаться капиллярные моды („рябь“ на поверхности открытых уровней в ячейке). Такие моды могут возбуждаться именно в силу характера электроосмотического течения.

Первоначально электрическое поле действует на тонкий слой зарядов вдоль стенки (слой Гюи–Чепмена [9]). В силу отсутствия у исследуемой системы осевой симметрии потоки у разных стенок будут отличаться, что неизбежно вызовет появление выравнивающих потоков, в том числе и вблизи открытых поверхностей. Однако ни для гравитационных, ни для капиллярных волн не характерны равноотстоящие резонансы [8]. В более сложных случаях спектр частот возбуждений также имеет более сложный характер [10], а не ряд равноотстоящих максимумов.

Остается предположить, что наблюдающиеся в нашем случае равноотстоящие моды соответствуют какому-то составному колебанию, неэлементарному по своей природе. К сожалению, необходимость исключить паразитные электрические эффекты обусловила сложность конструкции ячейки, что, возможно, сделало ее неидеальной в плане гидродинамики.

Таким образом, в работе наблюдался эффект осцилляций импеданса жидкого электролита в режиме электроосмотического течения. Амплитуда осцилляций обусловлена в том числе резонансным усилением

механических колебаний жидкости. Высказаны предположения относительно природы резонансов.

Отдельно следует отметить, что данная работа является пионерской в более общем плане: эффекты движения жидкости определялись прямыми электрическими измерениями, что может составить основу для новых измерительных методик.

Список литературы

- [1] *Компан М.Е., Малышкин В.Г., Кузнецов В.П., Микрюкова М.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 11. С. 80–86.
- [2] *Багоцкий В.С., Скудин Я.М.* // Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- [3] *Компан М.Е., Стельмах Н.М.* // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 7. С. 418–421.
- [4] *Brian J. Kirby.* Micro and Nanoscale Fluid Mechanics. Transport in Microfluidic Devices. Cambridge University Press, 2010. 536p.
(e-book: www.cambridge.org/9780521119030)
- [5] *Bazant M.Z., Squires T.M.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 066 101.
- [6] *Кей Д., Лэби Т.* Справочник физика-экспериментатора. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 299 с.
- [7] *Barsukov E., McDonalds J.R.* // Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. NY: Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
- [8] *Сивухин Д.В.* Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. С. 467, 591.
- [9] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
- [10] *Ghasemia S., Darestania M.T., Abdollahia Z., Hawketb B.S., Gomesa V.* // Colloids and Surfaces. A. 2014. V. 441. P. 195.