

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

кафедра физики колебаний

**Шумы электролитической ячейки
при электрическом равновесии**

Дипломная работа

студента 6 курса
Серегина Ильи Данииловича

Допущен к защите «26» декабря 2008 г
Зав. кафедрой физики колебаний
профессор Логгинов А.С.

Научный руководитель
кандидат физ.-мат. наук
доцент Степанов А.В.

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Электролитическая ячейка.....	4
Проводимость электролитов.....	5
Двойной электрический слой.....	5
Модели шумовых процессов.....	8
Описание экспериментальной установки.....	12
Методика измерений.....	13
Экспериментальные результаты.....	19
Выводы.....	26
Литература.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена экспериментальному изучению шумов в электролитической ячейке с водными растворами в условиях электрического равновесия.

Актуальность исследований флуктуационных явлений, наблюдаемых в электролитах, обусловлена рядом причин.

Интерес к изучению шумов в электролитах связан с тем, что в них, как и во многих других физических системах различной природы, наблюдается избыточный фликкерный шум со спектром вида $1/f$ даже в электрически равновесных условиях. Это явление не имеет теоретического объяснения на сегодняшний день и поэтому представляет фундаментальную научную проблему.

Практический интерес к исследованию шумов связан с тем, что

- Шум обуславливает пределы чувствительности других методов исследования электрохимических систем.
- Определение шумовых характеристик различных электрохимических приборов (сенсоров, источников энергии). Исследование зависимости шума от различных параметров системы дает возможность снизить его уровень.
- Флуктуации дают информацию о динамике процессов (перенос заряда), протекающих в объеме жидкости и на межфазных границах (электрод - электролит). Это особенно актуально для микро- и нано- приборов, поскольку относительные флуктуации возрастают с уменьшением размеров системы.
- В индустрии пассивных электронных компонентов выделяется особо перспективная группа приборов – суперконденсаторы (SuperCaps) [см.4], основанные на образовании двойного электрического слоя на границе раздела электрод – электролит.
- Главным достоинством метода исследования динамики систем, основанного на измерении характеристик равновесного шума, является то, что в изучаемую систему не вносятся возмущения. При этом нетривиальную информацию о системе (помимо импеданса системы) обычно могут содержать лишь высшие моменты шума, например, третий момент и четвертый момент. Наши измерения демонстрируют, что в электролитических ячейках второй момент равновесного шума также является информативной характеристикой системы.

Стоит так же отметить, что изучение свойств водных растворов в принципе очень важно, так как вода практически не существует в природе чистом виде.

В большинстве работ, посвященных шумам в электролитических системах [1-3], указывается, что в условиях электрического равновесия в системе генерируется

только тепловой шум. Т.е. в отсутствие внешней э.д.с. и при нулевом постоянном токе в цепи, который может быть вызван внутренней э.д.с. электролитической ячейки, спектральная плотность флуктуаций напряжения на ячейке $S_U(f)$ полностью определяется ее импедансом $Z(f)$ и описывается формулой Найквиста:

$$S_U(f) = 4kT \operatorname{Re} \{Z(f)\}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Появление избыточного шума – дополнительных к тепловому шуму флуктуаций напряжения, обычно связано с протеканием относительно интенсивных электрохимических реакций, например в ходе коррозии металла [10].

Наши эксперименты показывают, что в электрически равновесных условиях низкочастотный избыточный шум генерируется в ячейке даже для таких слабых электролитов, как дистиллированная вода, и для химически нейтральных электродов из золота [1,2,3].

Основные результаты, полученные в нашей лаборатории ранее, таковы. В ячейке наблюдается равновесный избыточный шум, превышающий шум Найквиста и имеющий вид $1/f^\gamma$. Шум генерируется в контактной области электрод-электролит (области двойного электрического слоя). Показатель спектра γ для различных сред варьируется в пределах от 1,3 до 2,7 и слабо возрастает с увеличением температуры ячейки. Температурная зависимость равновесного избыточного шума имеет термоактивационный характер с энергиями активации 0,26 и 0,29 для раствора NaCl и для дистиллированной воды соответственно.

- *Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимости шумов в электролитической ячейке от концентрации электролита и размера электродов.*
-

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

Объектом исследований в данной работе является электролитическая ячейка, которая в простейшем случае представляет собой систему из 2-х электродов, погруженных в емкость с электролитом, как в обыкновенном гальваническом элементе.

В общем же случае может использоваться различное количество электродов из самых разных материалов, кроме того, они могут иметь различные размеры и формы.

ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Заряд в электролитах переносится ионами. Ионы могут быть отрицательными и положительными, они могут переносить разный по величине заряд; таким образом, общий ток равен сумме слагаемых, связанных с катионами и анионами. Проводимость электролитов зависит от величины зарядов ионов, их подвижности (которая в свою очередь зависит от температуры), концентрации раствора и других химических свойств. Ток в электролитах, в отличие от тока в металлах, сопровождается переносом массы.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

На границе раздела фаз металл-раствор образуется структура, называемая двойным электрическим слоем (ДЭС) [8,13]. Это обусловлено стремлением системы иметь наименьшую потенциальную энергию. Из литературы известны несколько случаев образования двойного электрического слоя и его моделей [14,15].

Лиоэлектрический двойной слой образуется в таких электролитах, молекулярная структура которых образована диполями, а не отдельными ионами, например как в воде. Электростатические силы, действующие на диполи со стороны электронов в металле, приводят к упорядочению диполей вблизи границы раздела.

Ионогенный двойной слой образуется следующим образом. При погружении металлического электрода в растворы электролитов, способные растворять данный металл, происходит переход ионов металла в электролит. После установления термодинамического равновесия в металле остаются избыточные свободные носители заряда противоположного

знака. Электростатическое притяжение заставляет электроны в металле и катионы в растворе располагаться максимально близко друг к другу, но находятся они в разных фазах. При этом электрическое поле в двойном слое направлено так, чтобы препятствовать дальнейшему растворению металла в воде. Если металл погрузить в раствор его соли (наличие в растворе потенциалопределяющих ионов данного металла), то процессы, протекающие на границе металл-раствор, будут аналогичными. Отличие состоит лишь в том, что для достижения равновесия при образовании двойного электрического слоя требуется меньшее растворение металла, так как частично ионы металла уже присутствуют в растворе.

Адсорбционный двойной слой образуется в случаях, когда ионы какого-то одного знака, определяемого взаимодействующими веществами, посредством адсорбции оседают на поверхности металла, но находятся при этом в электролите. Из толщи раствора к ним притягиваются ионы противоположного знака, образующие «второй» слой.

Всё сказанное выше иллюстрируется следующим рисунком:

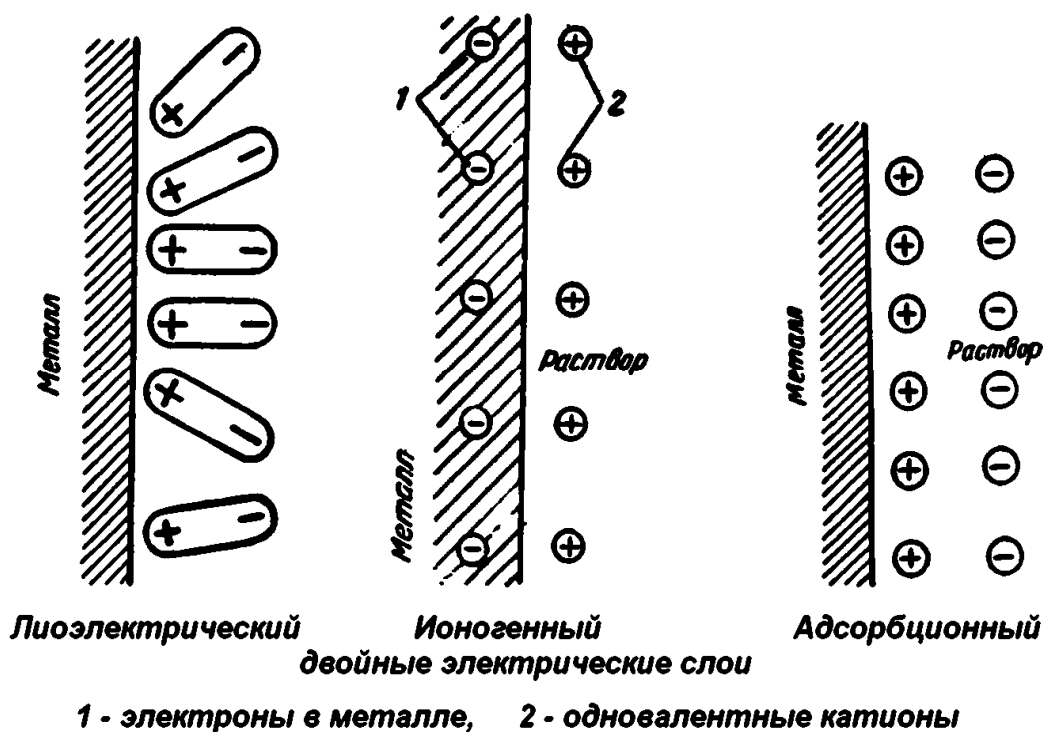


Рис. 1

Необходимо отметить, что наличие нескольких разнородных металлических электродов может приводить к химическим реакциям, в результате которых один металл будет растворяться, а на другом будут осаждаться ионы. Также может возникнуть гальванический эффект, в результате которого между разнородными электродами возникает разность потенциалов, определяющая э.д.с. получившегося гальванического элемента. Нас эти эффекты

не интересуют, поэтому в исследованиях использовались электроды из материала, исключая различные химические взаимодействия.

Потенциал, который будет иметь электрод после погружения в раствор и после установления химического равновесия (электродный потенциал), зависит от концентрации раствора, его состава (или природы растворителя), температуры, уровня pH и других факторов [6].

Теперь подробнее о моделях двойного электрического слоя (ДЭС). В литературе имеется описание нескольких количественных моделей ДЭС.

Первую модель предложил Гельмгольц. Двойной электрический слой рассматривался им как конденсатор, обкладки которого представляют собой 2 слоя носителей заряда, составляющие ДЭС. Ионы и электроны удерживаются только электростатическими силами. Расстояние между обкладками, то есть толщина ДЭС считается равной радиусу ионов. Конденсатор считается плоским, то есть краевые эффекты считаются пренебрежимо малыми. Уравнение плоского конденсатора: $q = C \cdot \Delta\phi$, где q - заряд конденсатора, C - его ёмкость. Из него следует, что скачок потенциала между электродом и электролитом $\Delta\phi$ прямо пропорционален заряду. Однако теория Гельмгольца не согласуется с экспериментальной зависимостью потенциала от концентрации раствора. Также она не объясняет причины изменения заряда поверхности при постоянном потенциале в присутствии поверхностно-активных веществ. Преимущество данной модели – согласующееся с опытом значение ёмкости двойного слоя.

В теории Гельмгольца не учитывается, что свойства ДЭС зависят от концентрации раствора и его температуры. Гуи и Чепмен попытались связать плотность заряда в ДЭС с составом раствора. Они отметили, что помимо электростатических сил, удерживающих электроны и ионы в двойном слое, на ионы действуют силы теплового молекулярного движения. При наложении этих двух сил ионы в растворе должны распределяться относительно поверхности металла диффузно – с убывающей от неё объёмной плотностью заряда подобно тому, как меняется с высотой плотность атмосферы. То есть для нахождения зависимости плотности заряда от расстояния от поверхности металла нужно пользоваться

уравнением Пуассона: $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} q$, где D - диэлектрическая постоянная, ϕ - потенциал;

откуда следует, что плотность заряда убывает с расстоянием по экспоненциальному закону. Данная модель объясняет зависимость заряда (максимального значения и распределения) от концентрации раствора, но при этом даёт неверную оценку для ёмкости двойного слоя из-за пренебрежения размерами ионов.

Некоторое обобщение этих двух моделей сделал Штерн, при этом получившаяся модель учитывала также и явления, возникающие при наличии поверхностно-активных веществ. Штерн полагал, что часть ионов удерживается у поверхности металла так же, как и в модели Гельмгольца, образуя плоский конденсатор, а другая часть ионов распределена с расстоянием диффузно. При этом он не пренебрегал размерами ионов для «конденсаторной» части ионов, а также предполагал, что кроме указанных выше сил на ионы действуют силы специфической адсорбции, которые зависят от того, присутствуют ли в растворе поверхностно-активные вещества, или нет. Толщина плотной (образующей «конденсатор») части ДЭС фиксирована, не зависит от температуры и концентрации раствора и принимается равной размерам ионов, т.е. 10^{-10} м. Толщина же диффузной части имеет наименьшее значение при высоких температурах и концентрациях раствора, и наоборот.

В толще раствора концентрации анионов и катионов постоянны. В диффузной части по мере приближения к границе раздела фаз концентрация ионов одного знака начинает экспоненциально расти, а другого знака – экспоненциально падать, пока не достигнет некоторого значения, являющегося значением концентрации ионов соответствующего знака в плотном слое, в котором концентрация постоянна.

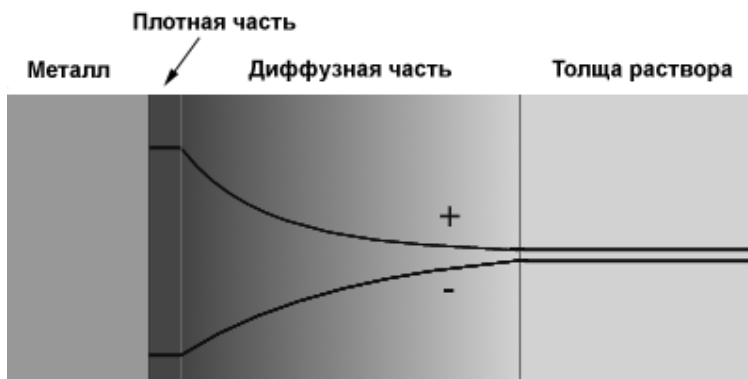


Рис. 2

Темной линией изображены концентрации ионов

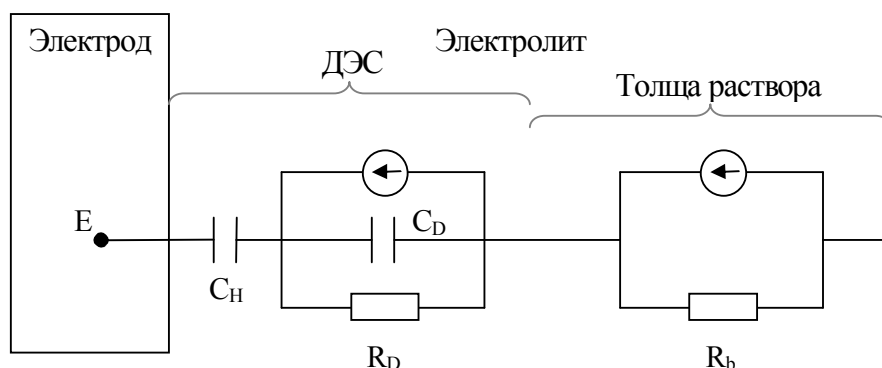
Изменение концентрации ионов в какой-либо части ДЭС вследствие протекания тока или других процессов вызывает перенос заряда из толщи раствора в место, где концентрация изменилась относительно равновесной. Перенос заряда осуществляется посредством процесса диффузии.

МОДЕЛИ ШУМОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Источником электрохимического шума являются процессы переноса заряда [9,13,14]. Заряд может переноситься в результате дрейфа, диффузии, процессов окисления и восстановления (фарадеевские процессы). Перенос заряда из металла в электролит возможен, по-видимому, только в результате фарадеевских процессов, когда в результате захвата или отдачи электрона ион раствора становится нейтральной молекулой (или повышает свой заряд) или, наоборот, из нейтральной молекулы превращается в ион. Очевидно, при этом происходят химические превращения.

Происхождение электрических флуктуаций в системе электрод-электролит можно разделить на две категории: равновесные тепловые флуктуации, типичные для случая нефарадеевских электродов и неравновесные флуктуации в системах, где имеют место процессы генерации и рекомбинации заряженных частиц, т.е. в случае фарадеевских процессов [см. 5]

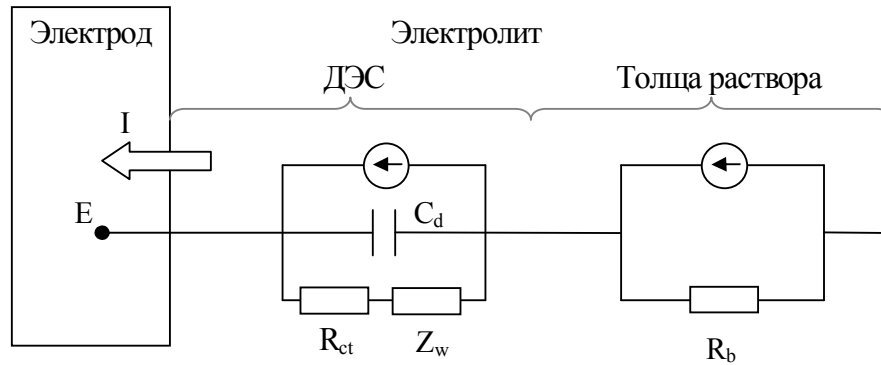
В первом случае эквивалентная электрическая схема выглядит следующим образом:



Присутствие C_H в плотной части ДЭС отображает тот факт, что в данном случае через границу не может протекать постоянный ток. А значит это равновесная система и в ней присутствует только тепловой шум, связанный с диссипативными элементами и описываемый формулой Найквиста

$$S(\omega) = 4kTR \quad \text{или} \quad \overline{i^2} = 4kT/R \quad (2)$$

В случае фарадеевских электродов эквивалентная схема будет выглядеть таким образом



Такая система является неравновесной, поэтому кроме теплового шума присутствует также избыточный шум, связанный с процессами переноса заряда (окислительно-восстановительные процессы). Вклад в общий ток в системе вносит каждая отдельно взятая частица, проходящая через область ДЭС к электроду. В данном случае заряженные частицы – это ионы, поэтому процесс движения сопровождается переносом массы, и может осуществляться посредством дрейфа и диффузии. Единичный процесс (связанный с движением одной молекулы) представляет собой импульс тока.

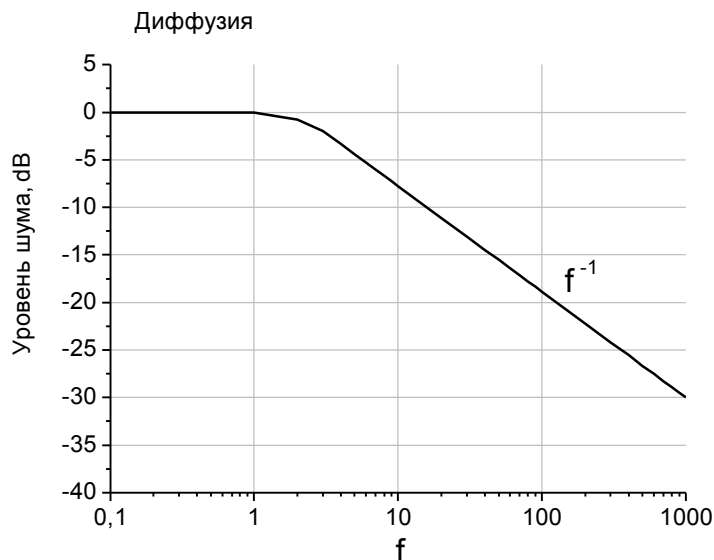
Импульсы тока в системе являются следствием переноса заряда из металла в раствор и обратно. Этот процесс характеризуется некоторым временем τ - время пролета частицы двойного слоя в поперечном направлении (τ_t , порядка 10 – 1000 мкс). Импульс тока имеет следующую форму $i_0(t) = \frac{q}{\tau_c} \exp(-\frac{t}{\tau_c})$, τ_c - постоянная времени внешней цепи, по которой протекает импульс тока. Последнее выражение написано с учётом того, что τ_c много больше τ . Спектральная плотность последовательности импульсов определяется по теореме Карсона:

$$S_i(\omega) = \frac{2qi_T}{1 + \tau_c^2\omega^2} + i_T^2 [4\pi\delta(\omega)], \text{ где } i_T = qv, v - \text{вероятность события} \quad (3)$$

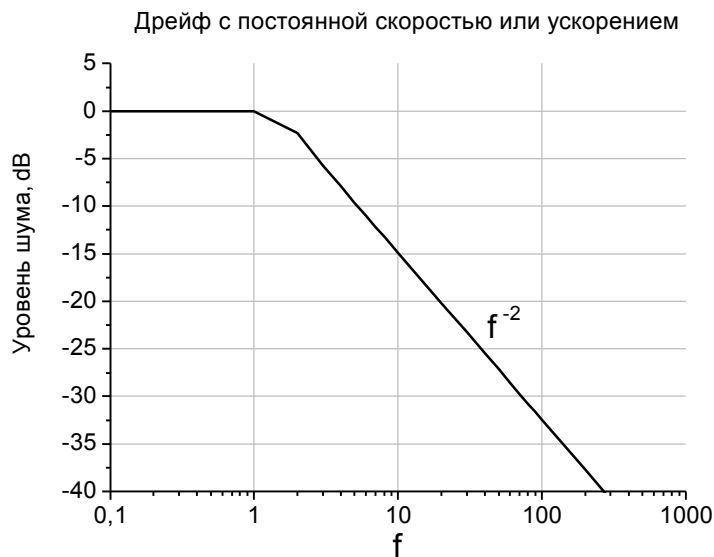
Ниже приведены характеристики для различных процессов переноса

	$v(t)$	τ_t	$S_i^N(\omega)/2zqi_T = K(\omega)$	$S_i^N(\omega \gg \tau_t^{-1})$
Дрейф с постоянной скоростью	$v_0 = \mu E$	$\frac{\delta_0}{\mu E}$	$\left(\text{sinc}\left(\frac{\tau_t \omega}{2}\right) \right)^2$	$\propto \frac{1}{\omega^2}$
Дрейф с постоянным ускорением	$a_0 t = \left(\frac{qE}{m}\right) t \sqrt{\frac{2m\delta_0}{qE}}$	$\frac{\delta_0^2}{8D}$	$\frac{4 j + (\tau_t \omega - j)e^{-j\tau_t \omega} ^2}{\tau_t^2 \omega^4}$	$\propto \frac{1}{\omega^2}$
Диффузия	$\sqrt{\frac{2D}{t}}$	$\frac{\delta_0^2}{8D}$	$\frac{\pi \Phi(\sqrt{j\tau_t \omega}) ^2}{4\sqrt{\tau_t \omega}}$	$\propto \frac{1}{\omega}$

Спектральная плотность шума для процесса диффузии имеет вид



Спектральная плотность шума для процесса дрейфа



Ионы в приповерхностном слое электролита могут при тепловом движении выскакивать из слоя и уходить в объём электролита, а на их место из объёма приходят другие ионы. При этом заряд всего приповерхностного слоя будет флуктуировать. Изменение заряда обкладки двойного электрического слоя, находящейся в электролите, вызывает изменение заряда обкладки, образованной носителями заряда в металле (см. *двойной электрический слой*). Соответственно будет изменяться и напряжение между двумя электродами, опущенными в электролит. Изменение заряда обкладки возможно и посредством описанных выше процессов

переноса заряда. Такая модель генерации шума сходна с моделью генерации генерационно-рекомбинационного шума, основные положения которой можно представить так: система помещена в термостат, с которым она может обмениваться частицами. Размер системы (число мест) обозначим через M , число частиц в системе – через N , $N = 0..M$. Вероятность прихода частицы - W^+ , вероятность ухода - W^- . Характерное время для такой системы $\tau = \frac{1}{W^+ + W^-}$. Дисперсия числа частиц $\sigma_n^2 = (1 - \frac{\langle N \rangle}{M}) \langle N \rangle$, где $\langle N \rangle = \frac{W^+}{W^+ + W^-} M$. Спектральная плотность флуктуаций записывается так: $S(\omega) = \frac{\tau \sigma_n^2}{\pi (1 + \omega^2 \tau^2)}$. Вероятности прихода и ухода частиц описываются термоактивационной зависимостью $W^\pm = W_0^\pm \exp(-\frac{E^\pm}{kT})$. Соответственно дисперсия числа частиц, а вместе с ней и спектральная плотность флуктуаций будут зависеть от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

На базе существовавшей в лаборатории экспериментальной установки по изучению шумов в электролитах была разработана и сконструирована ее новая версия, позволяющая одновременно измерять зависимости эквивалентных электрических параметров ячейки – ее импеданса $|Z(f)|$ и его действительной части $\text{Re}\{Z(f)\}$, а так же уровня шума $S(f)$ в зависимости от концентрации применяемого электролита N и размеров одного из электродов (т.е. величины части погруженной в электролит)

Ключевым элементом установки является *электролитическая ячейка*, которая показана на следующем рисунке:

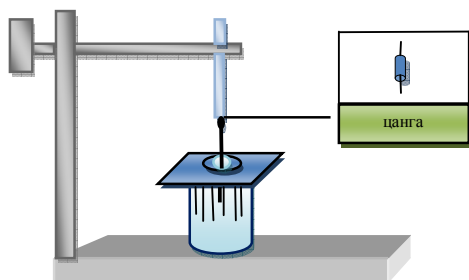


РИС. 3(а) Конструкция электролитической ячейки

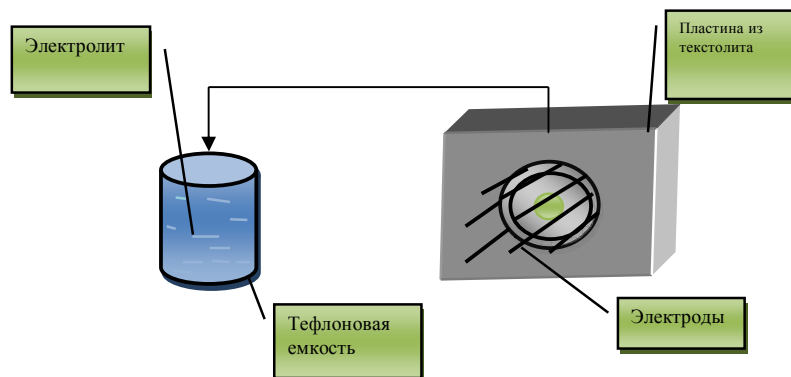


РИС. 3(б) Конструкция электролитической ячейки

Ячейка закреплена на платформе микроскопа. В качестве электролита использовался раствор NaCl в дистиллированной воде. Electroдами являются позолоченные ножки транзистора. Центральный электрод является подвижным и закрепляется в цанге длиной 5 мм и диаметром 0.5 мм. Величина хода подвижной части составляет 11мм (точке «h=0» соответствует погружение на 1мм), Кольцевые электроды заземлены.

В состав установки входят следующие микросхемы и измерительные приборы:

Генератор сигналов специальной формы, плата предусилителя на основе AD743, усилитель UNIPAN 232В с регулируемой полосой и коэффициентом усиления, синхронный детектор (СД), программа регистрации спектра SpectraLab (PC), а так же осциллографы С1-68 и С1-55.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 4.

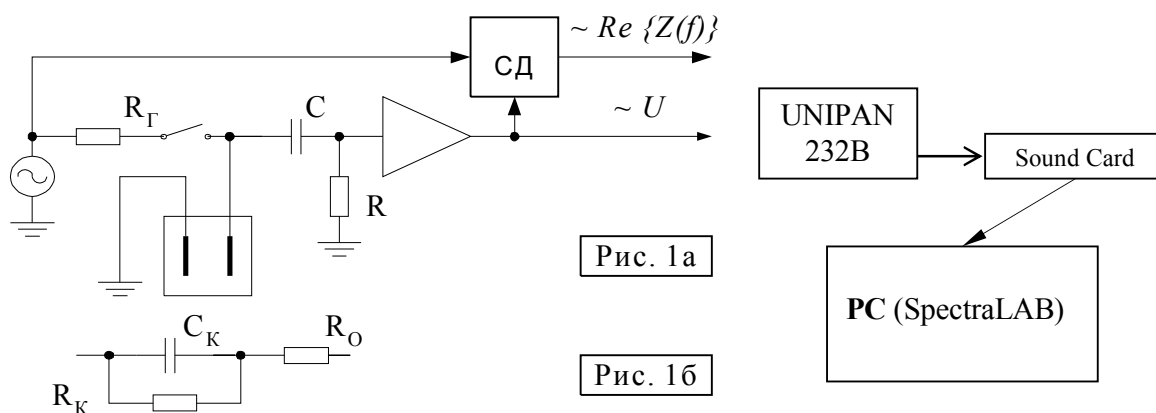


Рис. 4. Схема экспериментальной установки

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Калибровка установки и предварительные измерения

В процессе подготовки к основным экспериментам, была проведена калибровка установки и измерительной аппаратуры, оценки параметров ячейки $R(f)$ и $Z(f)$, а так же выполнены предварительные измерения, необходимые для выбора соответствующих концентраций электролита и перемещений подвижного электрода.

Измерение собственного шума предусилителя

Для того, чтобы оценить вклад собственных шумов усилителей при измерении шума всей системы была снята зависимость собственного шума предусилителя, который, как известно, зависит от сопротивления источника сигнала R . Для этого вместо электролитической ячейки ко входу усилителя подключается необходимый резистор. Измерения проводились в диапазоне значений сопротивлений R от 8 кОм до 10 Мом.

Полученная зависимость собственного шума предусилителя от сопротивления источника сигнала имеет следующий вид:

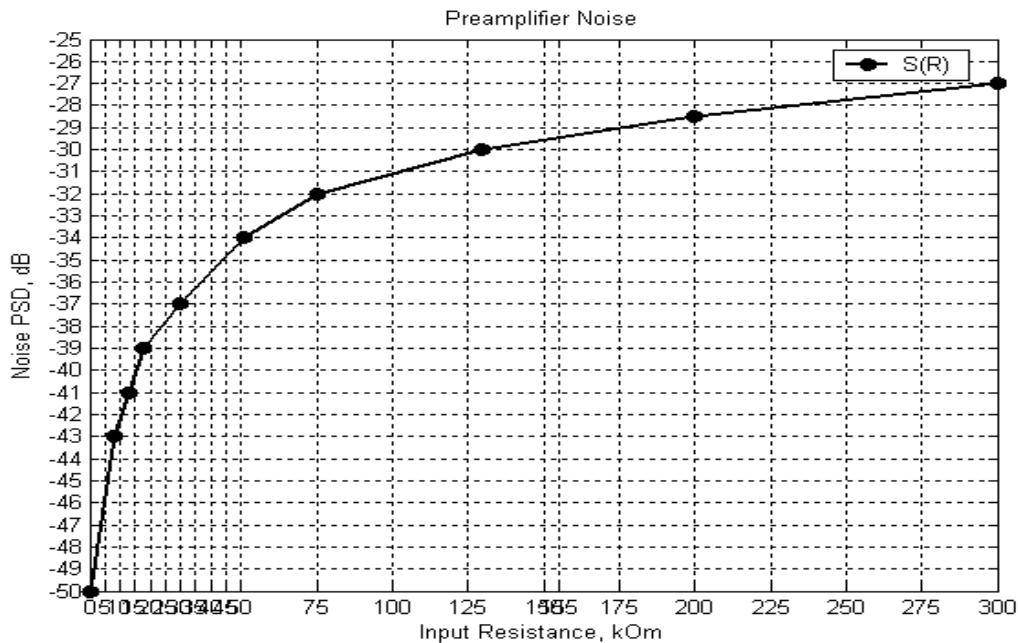


Рис. 5. Зависимость собственного шума предусилителя от сопротивления источника сигнала R .

Ниже приведен пример спектра шума усилителя:

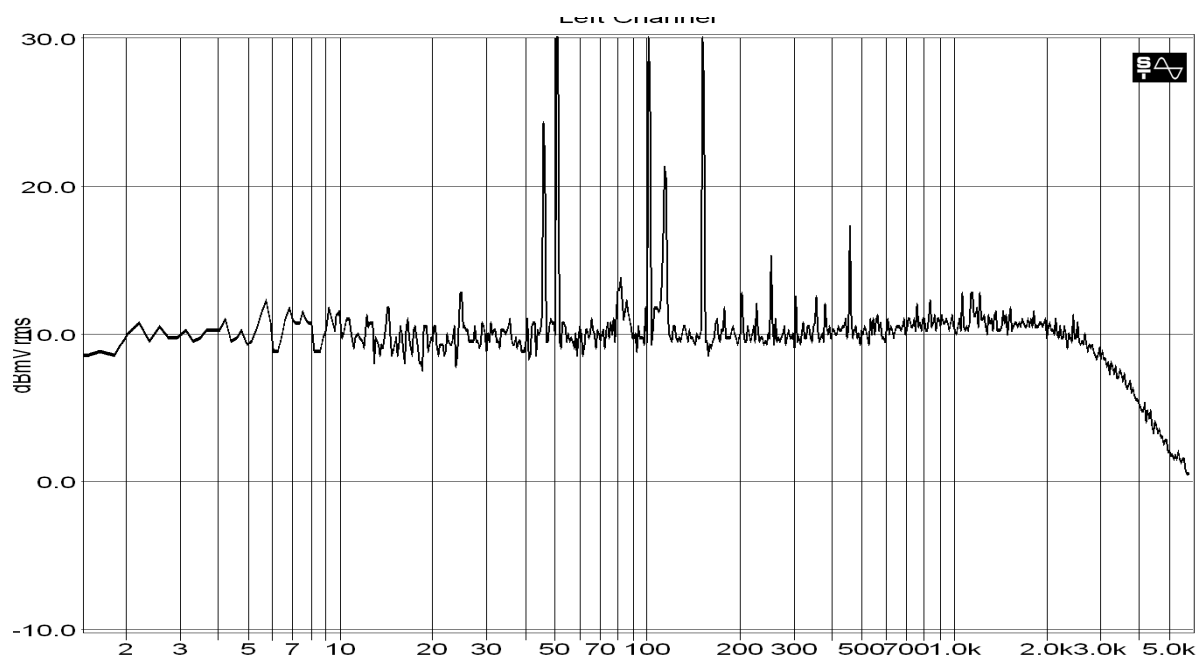


Рис.6. Спектр шума усилителя с закороченным входом ($R=0$)

АЧХ звуковой карты

Программа анализатора спектра SpectraLab, установленная на PC, подключается к экспериментальной установке посредством звуковой карты компьютера, которая выполняет функцию усиления входного сигнала (в ходе работы не использовалась, $K=1$) и имеет некоторую собственную амплитудно-частотную характеристику, которая естественным образом влияет на результат измерения. По этой причине было необходимо провести измерения АЧХ, для чего на вход звуковой карты нужно подать сигнал с генератора небольшой амплитуды на различных частотах и снять зависимость выходного сигнала (на экране монитора) от входного в широком диапазоне частот $\sim 1 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$.

Наблюдения выходного сигнала показали, что на высоких и средних частотах он в точности соответствует входному и лишь на частоте 3,5 Hz амплитуда сигнала падает на 3 дБ.

ВАХ ячейки

Все измерения с ячейкой проводились в линейной области ее вольт - амперной характеристики (зависимость напряжения на ячейке от сигнала генератора), которая контролировалась во всех экспериментах. В зависимости от частоты внешнего сигнала с генератора нелинейность и искажения наблюдались при амплитудах сигнала $\sim 1-1.5 \text{ В}$, что соответствует величине тока $I=100 \text{ нВ}$.

Предварительные оценки значений концентрации N и перемещений электрода h

В результате предварительных исследований влияния концентрации электролита на измеряемый шум ячейки стало ясно, с какими значениями имеет смысл работать, а так же и то, во сколько раз необходимо изменять N для наблюдения существенных отличий в величине шума и проводимости ячейки. Были выбраны следующие значения концентрации N раствора NaCl в воде:

« N_{max} » = 36 % - максимальная концентрация (насыщенный р-р NaCl в воде при T_k)

« $N/10$ » = 3,6 % - сильная максимальной концентрации

« $N/100$ » = 0,36 % - средняя концентрация электролита

« $N/1000$ » = 0,036 % - слабая концентрация

Дистиллированная вода $N = 0$

Измерение шума и импеданса ячейки проводилось при изменении глубины погружения электрода h в диапазоне от 0 до 10 мм.

Здесь стоит отметить, что по мере погружения подвижного электрода в раствор с момента касания наблюдался рост эквивалентных параметров ячейки $R(f), Z(f)$ ориентировочно в 20 раз на высоте $h = 1,0$ см. Полный возможный ход электрода до прекращения его контакта с электролитом при данной конструкции подвижной части установки составляет 1,1 см.

Величина гистерезиса при обратном перемещении электрода составляла 1.0 мм. В этой области наблюдается резкий рост параметров в 100 раз и более! Объясняется это тем, что при малых размерах электрода происходит очень сильное относительное изменение площади погруженной в электролит поверхности. Однако, в рамках настоящего эксперимента провести измерение этой зависимости не представлялось возможным, поскольку для этого необходимо регистрировать малые перемещения электрода порядка 1-10 мкм, для чего необходима гораздо более точная система подачи электрода.

Методика измерений

При радиофизических исследованиях электрических характеристик электролитической ячейки удобно представлять её в виде общепринятой эквивалентной схемы, которая изображена на Рис. 7.

Здесь R_0 – объемное сопротивление среды, R_k и C_k – активное сопротивление и емкость контактных областей электрод-среда, которые характеризуют двойные электрические слои, образующиеся на электродах.

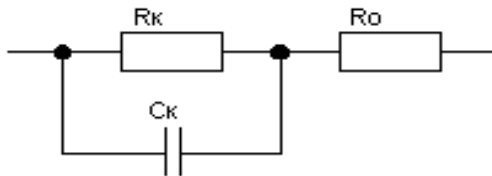


Рис. 7. Эквивалентная схема электролитической ячейки.

Таким образом, из-за наличия емкости, полное сопротивление ячейки $|Z(f)|$ и его действительная часть $\text{Re}\{Z(f)\} = R(f)$ зависят от частоты.

В экспериментах по исследованию электролитической ячейки [1,3] была установлена справедливость такого сопоставления, так как измеренная зависимость модуля и действительной части импеданса ячейки от частоты в диапазоне частот измерений совпадает с таковой, рассчитанной для эквивалентной схемы.

Измерение действительной части импеданса ячейки $\text{Re}\{Z(f)\}$

Измерение $\text{Re}\{Z(f)\} = R(f)$ проводилось с помощью синхронного детектора (СД), принцип работы которого поясняется схемой:

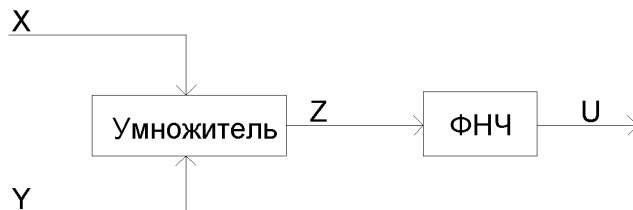


Рис. 8 Схема синхронного детектора

Пусть на вход умножителя поступают два синусоидальных сигнала: $X(t) = X_0 \cdot \sin(\Omega t)$ и $Y(t) = Y_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. На выходе умножителя получится сигнал $Z(t) = \frac{1}{2} X_0 Y_0 [\cos((\omega - \Omega)t + \varphi) - \cos((\omega + \Omega)t + \varphi)]$, т.е. в сигнале будут иметься составляющие на разностной и суммарной частоте сигналов. ФНЧ имеет частоту среза много

меньшую, чем частота опорного сигнала Ω и выделяет низкочастотную составляющую сигнала $Z(t)$ на частоте $(\omega - \Omega)$.

Если на вход умножителя поступают сигналы с одинаковой частотой, то на выходе после фильтрации имеем следующее: $U(t) = \frac{1}{2} X_0 Y_0 \cos(\varphi) = const$.

Ячейка обладает комплексным импедансом $R = \text{Re}(R) + i \text{Im}(R)$. При пропускании тока через ячейку напряжение на ней будет комплексным $U = \text{Re}(U) + i \text{Im}(U) = U_0 \cdot (\cos\varphi + i \sin\varphi)$. Таким образом, синхронный детектор выделяет действительную часть напряжения на ячейке.

Сигналом X в данном случае служит усиленный предусилителем ($K_1=400$) и внешним усилителем (K_2 -переменный) сигнал с ячейки, на которую подается гармонический сигнал с генератора. Амплитуда сигнала ($U_g \sim 1\text{В}$) лежит в линейной области ВАХ ячейки (что было проверено заранее). Напряжение от генератора подается через последовательно включенное сопротивление большой величины (10М), намного большего ожидаемого сопротивления ячейки, для задания тока через ячейку. Тогда величина тока составляет $I = U/10\text{М} = 100 \text{ нА}$.

Сигналом Y служит опорный сигнал с генератора амплитудой 10В . Сигналы X и Y синфазны и имеют одинаковую частоту. Напряжение с детектора $\langle U_{\text{вых}} \rangle$ регистрируется вольтметром.

Измерение модуля импеданса системы $Z(f)$

Для измерения частотной зависимости импеданса электролитической ячейки на нее подается гармонический сигнал с генератора небольшой амплитуды порядка 1В . Выходной сигнал с ячейки усиливается всей усилительной системой и наблюдается на осциллографе. По амплитуде этого напряжения и известному значению тока через ячейку рассчитывается модуль комплексного сопротивления $|Z|$.

Использование осциллографа даёт возможность контролировать выходной сигнал на предмет наличия или отсутствия искажений.

Формула для расчета выглядит следующим образом:

$$Z = U / I$$

Где I – сигнал генератора, U – показания осциллографа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Зависимость от концентрации

На Рис. 7 изображен график действительной части $R(f)$ и импеданса ячейки $Z(f)$ в диапазоне частот 5 Hz – 1.5 kHz при различных значениях концентрации электролита N .

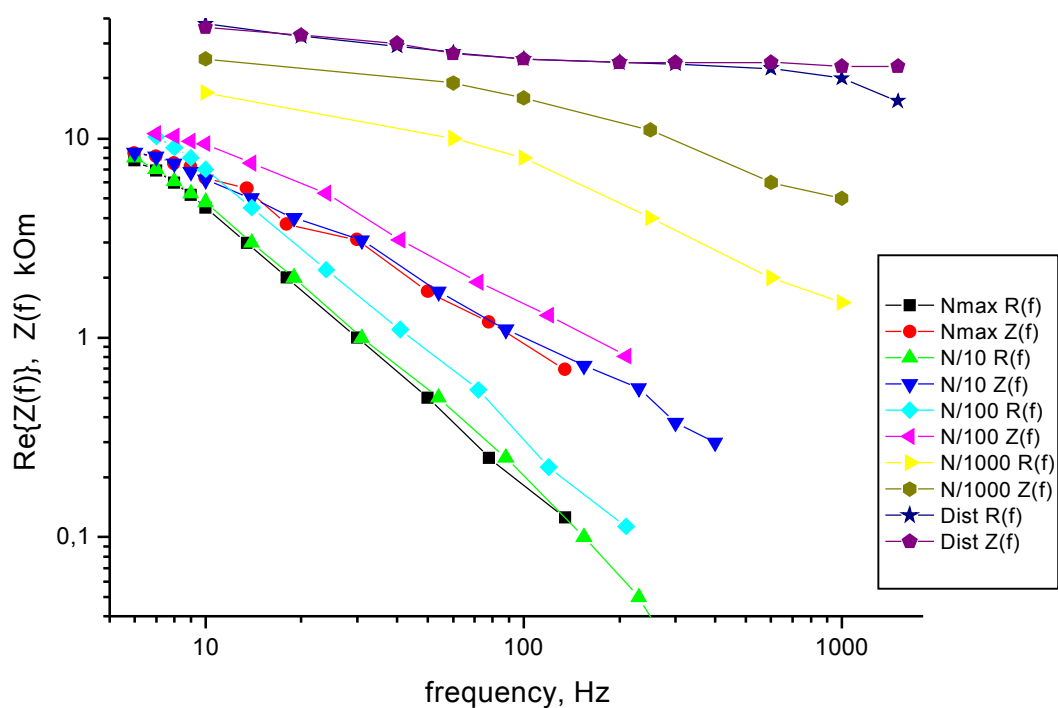


Рис.9

Из графика видно, что по мере увеличения концентрации появляется частотная зависимость сопротивления ячейки. Зависимость имеет емкостной характер. Спад проводимости ячейки обусловлен емкостью ДЭС.

Зависимость импеданса ячейки и его действительной части от концентрации электролита на частоте $f = 60 \text{ Hz}$ представлена на рис. 10.

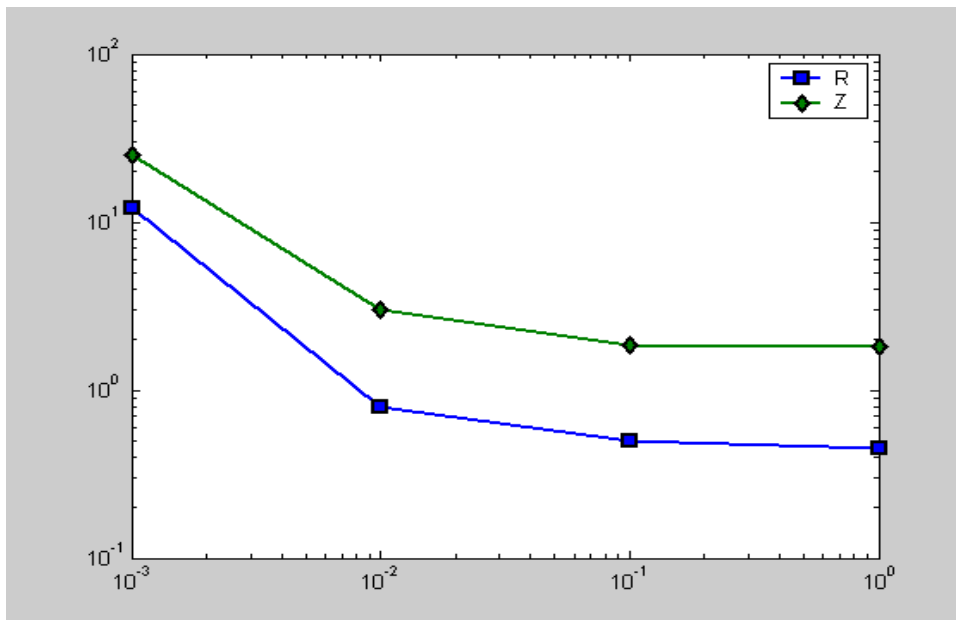


Рис.10

Сопротивление ячейки резко падает при небольшом увеличении концентрации (до $0,01N_{\max} = 0,36\%$), а затем практически не изменяется.

Типичный вид СПМ шума ячейки представлен на рис.11.

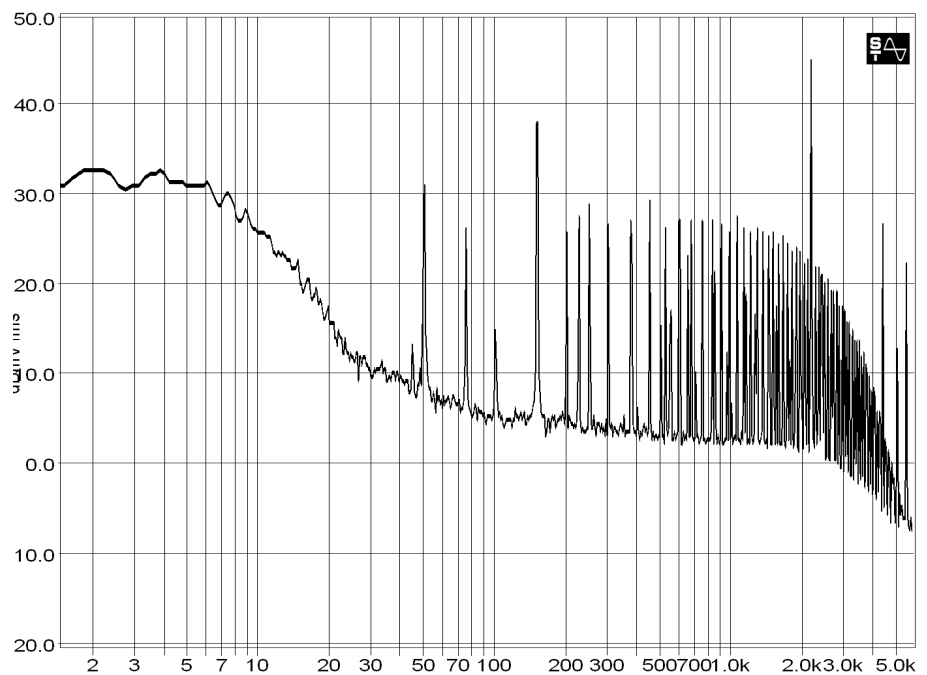


Рис.11

В области низких частот наблюдается существенный подъем уровня шума. В области средних частот СПМ шума практически не меняется. Загиб на высоких частотах происходит из-за достижения границы полосы пропускания фильтра. Частые пики на высоких частотах – сетевые наводки, от которых не удалось до конца избавиться при проведении эксперимента.

Спектры шума ячейки при большой ($N_{max} = 36\%$) и малой ($N/100 = 0,36\%$) концентрациях представлены на рис.12

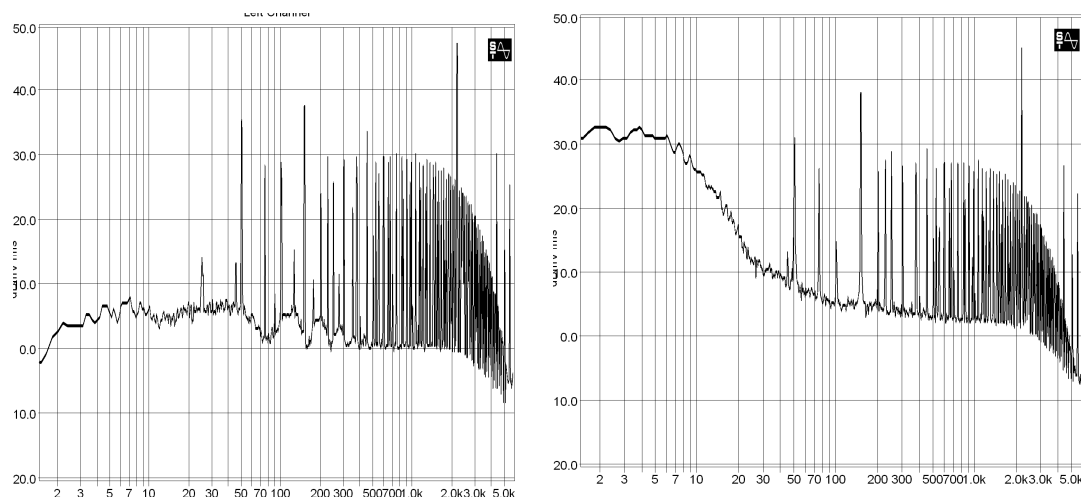


Рис.12

Из рисунка следует, что спектр флуктуаций существенно зависит от концентрации. Как видно, основное отличие присутствует в низкочастотной области, где при пониженной концентрации происходит резкий подъем уровня шума.

Изменение спектральной плотности шума ячейки с изменением концентрации отражено на рис.13. Из этого рисунка и сопоставления его с зависимостью действительной части импеданса ячейки $\text{Re}\{Z(f)\}$ от концентрации см. рис (9) следует, что в области высоких частот зависимость одинаковая и сильно отличается на низких. Это говорит о том, что равновесный шум ячейки не определяется действительной частью импеданса $\text{Re}\{Z(f)\}$, как это следует из формулы Найквиста.

Это показывает рис. 14, на котором представлен спектр шума ячейки и ожидаемого теплового шума, рассчитанного на основе измеренных значений $\text{Re}\{Z(f)\}$.

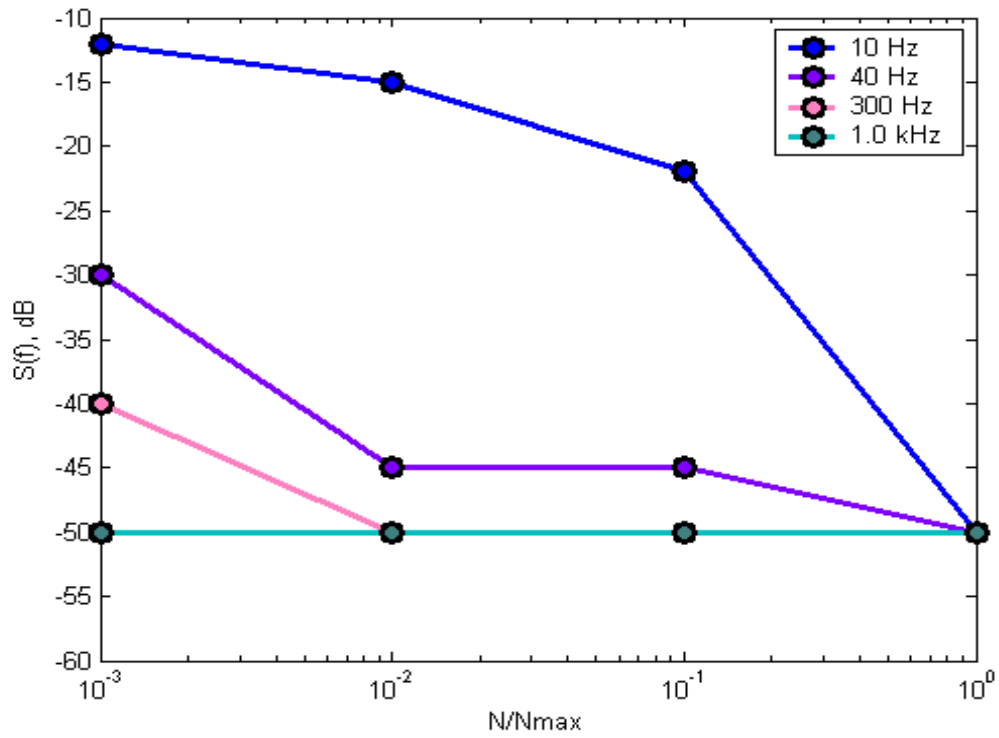


Рис.13 График зависимости СПМ шума ячейки от концентрации (в отн.ед.)

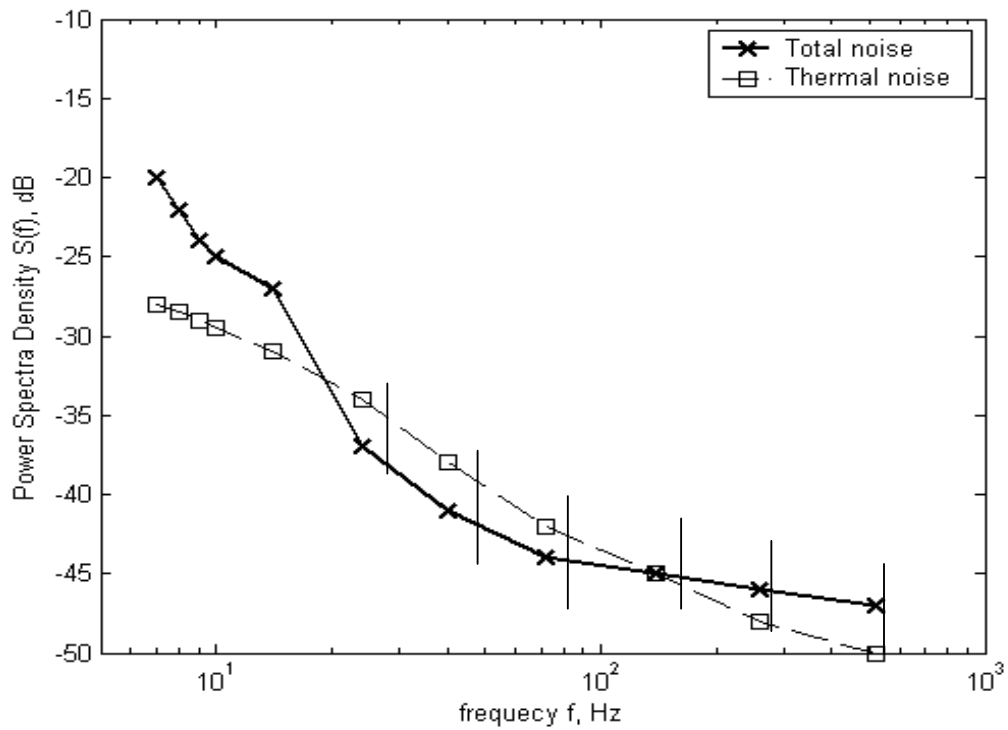


Рис. 14 График зависимости общего и теплового шумов($N/100$) $h=1.0$

Из графика видно, что на низких частотах в системе присутствует избыточный шум, спектр шума растет при понижении частоты. В области средних и высоких частот значения совпадают в пределах погрешности измерений.

2. Зависимость от размеров электрода (расстояния)

Измерение зависимости импеданса и шума ячейки от глубины погружения электрода проводилось при концентрациях N_{max} (36%) и $N/100$ (0,36%).

Результаты измерения проводимости представлены на рис.15.

График зависимости действительной части $R(f)$ и импеданса ячейки $Z(f)$ от высоты подъема электрода h при концентрациях электролита N_{max} и $N/100$

(частота генератора $f_0 = 18 \text{ Hz}$)

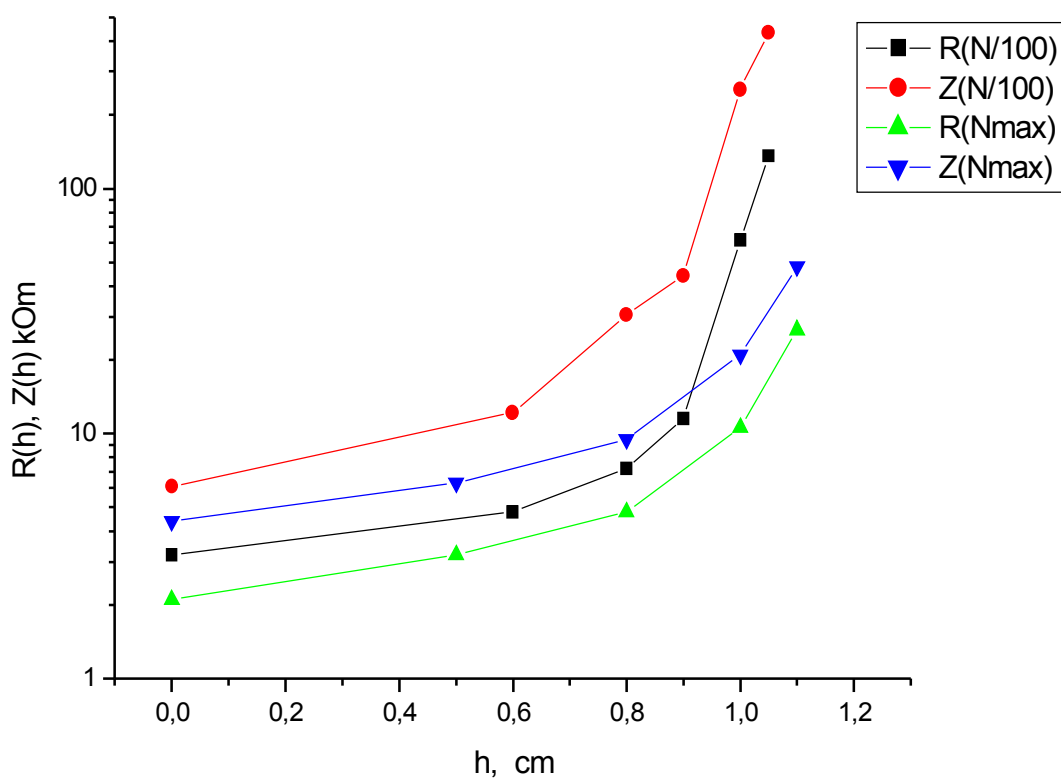


Рис.15.

Как и ожидалось, с увеличением глубины погружения (размера электрода) сопротивление ячейки падает.

СПМ шума ячейки при различных значениях глубины погружения представлена на Рис.16

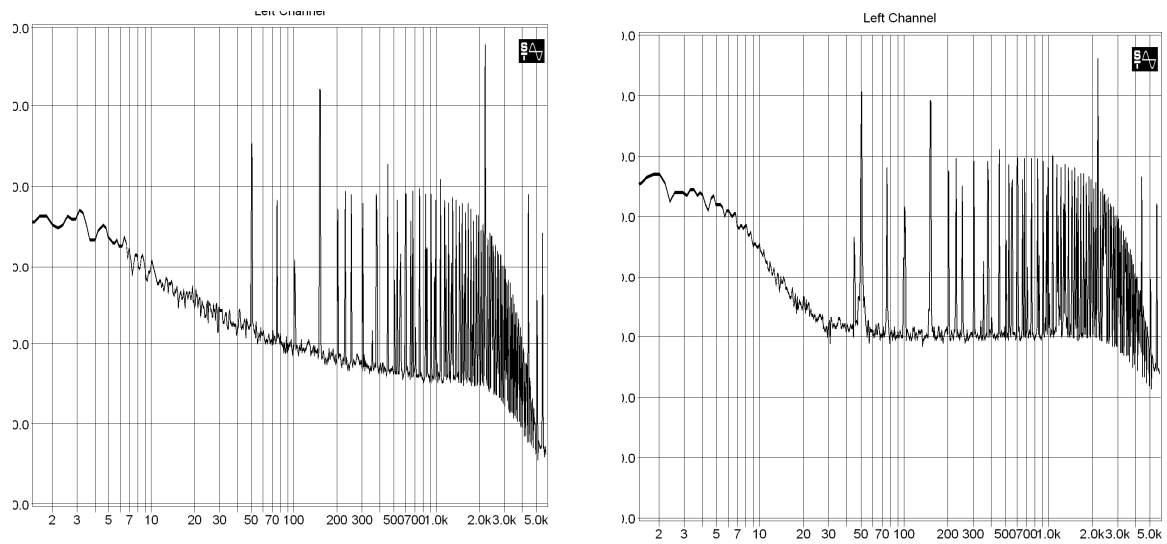


Рис.16 Зависимость шума от h ($h=0$ $h=10$ мм)

Спектр шума заметно меняется с изменением глубины погружения. При $h = 0$ виден тепловой шум ячейки, поскольку ее сопротивление достаточно велико. При погружении на глубину 10 мм сопротивление ячейки сильно уменьшается см. рис.15 и на средних частотах виден лишь шум усилителя, превышающий тепловой.

Зависимость спектральной плотности шума от глубины погружения приведена на Рис.17.

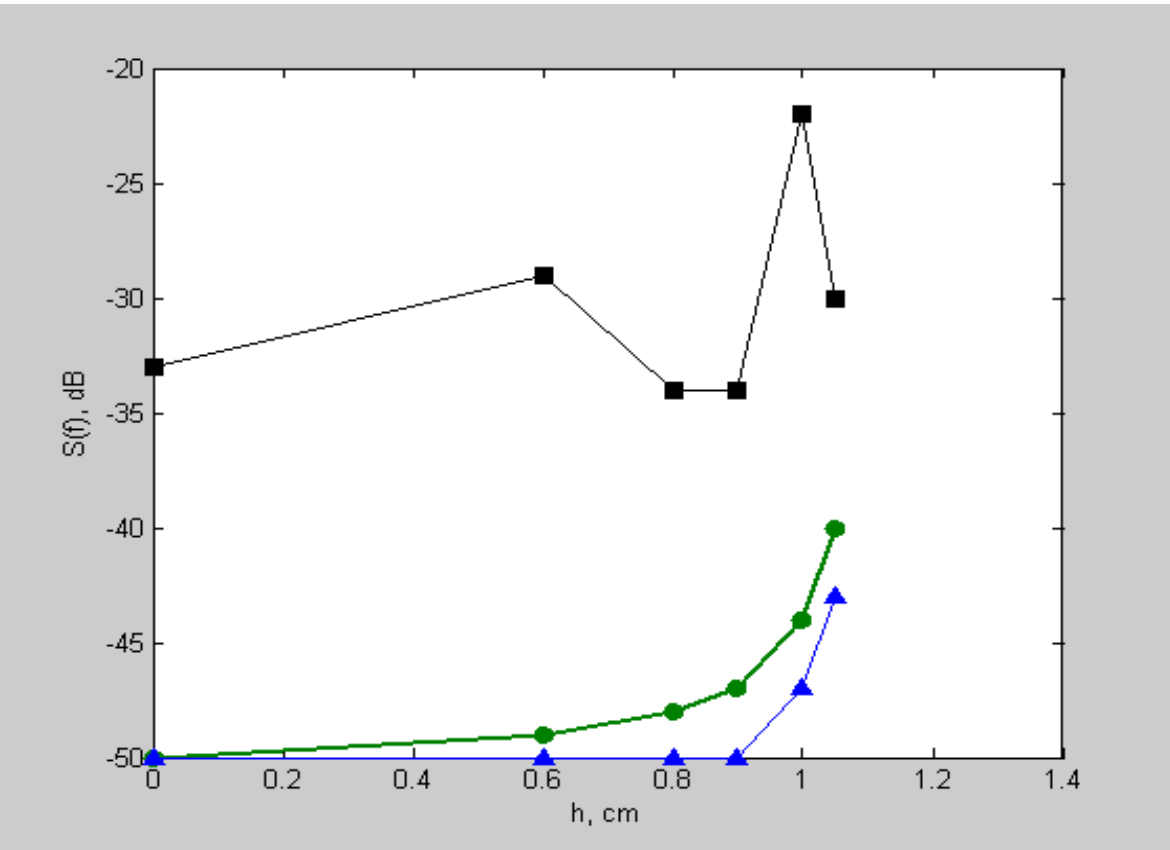


Рис.17. График зависимости шума ячейки $S(f)$ от высоты подъема h при $N=N/100$ на частотах 8,70,500 Hz.

Сопоставление с зависимостью $R(h)$ Рис.13 показывает, что в области высоких частот вид зависимости одинаковый. В области низких частот зависимость разная. По всей видимости характер зависимости линейный, разброс точек при увеличении глубины вероятно обусловлен нестабильностью низкочастотных процессов, протекающих на границе раздела фаз электрод-электролит.

ВЫВОДЫ

Основные результаты данной работы заключаются в следующем:

- Создана экспериментальная установка для измерения шумов электролитической ячейки при различных концентрациях и размерах электрода.
- Проведенные исследования для водного раствора NaCl и золотых электродов подтверждают существование в условиях электрического равновесия низкочастотного избыточного шума, который превышает уровень флуктуаций, определяемый формулой Найквиста.
- Исследована зависимость импеданса ячейки и низкочастотного шума от концентрации электролита. Показано, что в исследуемом диапазоне концентраций NaCl от 0 до 36% частотная зависимость импеданса ячейки носит емкостной характер, обусловленный емкостью ДЭС на границе электрод-электролит. Величина низкочастотного шума падает с увеличением концентрации, и это изменение существенно сильнее, чем изменение действительной части импеданса ячейки: при изменении концентрации от 10^{-3} до 10^{-1} относительно концентрации насыщенного раствора шум мощность шума изменяется на порядок, а сопротивление – на 30%.
- При уменьшении глубины погружения подвижного электрода (уменьшении площади электрода) от 10мм до 0 уровень шума возрастает в 10 раз. При этом показатель спектра низкочастотных флуктуаций вида $1/f^{\gamma}$ уменьшается.

В заключение хочу поблагодарить научного руководителя Степанова Александра

Викторовича, а также Шахпаронова Владимира Михайловича за большую помощь,

оказанную в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвин Д.В. Дипломная работа «Исследование шумов проводимости водных растворов», МГУ, 2003.
2. Халтурин С.В. Дипломная работа «Избыточный равновесный шум в электролитических ячейках», МГУ 2005
3. А.В. Степанов, С.В. Халтурин, В.М. Шапаронов «Избыточный равновесный шум в электролитических ячейках»
4. А. Деспотулин, А. Андреева *Суперконденсаторы для электроники*, Современная электроника, №5 2005.
5. Hassibi, Navid, Dutton, Lee *Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces*, Journal of Applied Physics Vol.96, No.2, pp.1074 -1082, 2004
6. Grafov В.М. *On the assymetry of thermodynamic fluctuations of the electrode potential*, Russian Journal of Electrochemistry, Vol.41, No.2, pp.113 -117, 2005
7. А.М. Кузнецов *Адсорбция воды на металлических поверхностях*, Соросовский образовательный журнал, том 6, №5, 2000
8. Ю.А. Попов, С.А. Степных, М.А. Саломасова *К теории двойного электрического слоя в системе металл-электролит*, Вестник РУДН, серия физика, с.59-61, выпуск 1, №9, 2001
9. В.А. Шапошник *Кинетическая теория водных растворов электролитов*, Вестник ВГУ, серия: химия, биология, физика, с. 81 -85, №2, 2003
10. О.А. Петрий, Г.А. Цирлина *Электрохимия межфазных границ*, МГУ, химический факультет.
11. Г.П. Жигальский, А.С. Федоров // Изв. Вузов. Радиофизика, 1991, Т. 34, № 4, с.453
12. Б.М. Графов // Электрохимия, 2005, Т. 41, № 2, с. 131.
13. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*, Высшая школа, 1969
14. Левин А.И. *Теоретические основы электрохимии*, Металлургиздат, 1963
15. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий *Введение в электрохимическую кинетику*, Высшая школа, 1975
16. С.Г. Калашников *Электричество*, Москва, Физматлит, 2003
17. С.А. Ахманов, Ю.Е. Дьяков, А.С. Чиркин *Введение в статистическую радиофизику и оптику*, Наука, 1981
18. С.М. Рытов *Введение в статистическую радиофизику*, Наука, 1966
19. В.Т. Горяинов, А.Г. Журавлев, В.И. Тихонов *Статистическая радиотехника*, Советское радио, 1980

