УДК 544.6.076.2

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ШУМЫ КАТОДНЫХ ТОКОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

М. А. Рыжков[a,*], В. М. Агафонов[a]

[a]*Московский физико-технический институт*

(государственный университет), факультет физической и квантовой электроники,

Долгопрудный, Московская обл., Россия

**e-mail: maksim.ryzhkov@phystech.edu*

Поступила в редакцию

Даже в неподвижном как целое растворе электролита имеют место процессы случайного переноса ионов, вызванные гидродинамическими флуктуациями в жидкости. В электрохимической ячейке это приводит к возникновению шумового тока. В данной работе исследовалось влияние гидродинамических флуктуаций на шумы катодных токов. Была предложена теоретическая модель этого процесса для электрохимической ячейки с двумя близко расположенными катодами в приближении высоких частот. На основе этой модели получено аналитическое выражение для спектральной плотности шумового тока для рассмотренной геометрии ячейки.

Ключевые слова: электрохимическая ячейка, гидродинамические флуктуации, конвективная диффузия, молекулярно-электронный перенос.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая ячейка используется в качестве чувствительного элемента датчиков параметров механического движения (сейсмометров, акселерометров) амперометрического типа [1-3]. Выходным сигналом таких датчиков являются вариации электрического тока, протекающего в электродной системе в результате электрохимических реакций на поверхности электродов. Величина изменения тока определяется скоростью доставки к электродам реагирующих компонентов, зависящей, в свою очередь, от сил инерции, действующих в ячейке. Аналогичным образом электрохимическая ячейка используется как чувствительный элемент датчиков состава жидкостей и газов [4-6] с тем отличием, что здесь величина тока определяется концентрацией определяемых сенсором компонентов. При этом собственные шумы тока, протекающего через измерительный электрод, определяют нижний предел измерений сенсоров и являются их важнейшей характеристикой [2, 7-9]. Собственные шумы тока в электрохимической ячейке исследовались экспериментально и моделировались в значительном количестве работ [9-11]. В общем случае, шумы могут быть обусловлены как равновесными термодинамическими флуктуациями электрического тока в проводниках, так и нестационарной диффузией носителей заряда и флуктуациями дрейфа в электрическом поле. При этом конвективные процессы в электролите во внимание не принимались. В то же время, известно, что даже для жидкости, неподвижной в целом, присутствуют стохастические гидродинамические потоки, увлекающие находящиеся в жидкости ионы и приводящие, соответственно, к флуктуациям электродного тока [12, 13].

Целью представленного исследования было моделирование влияния гидродинамических флуктуаций на шумы электродных токов в электрохимической ячейке. Для определенности рассматриваем раствор с одним типом активных ионов и высокой концентрацией фонового электролита. В частности, такая ситуация реализуется в преобразующих элементах электрохимических датчиков движения, использующих, преимущественно, йод-йодидную электрохимическую систему. Для рассматриваемой системы реакции на электродах имеют вид:

$$\mathrm{I}_3^- + 2e \rightleftarrows 3\mathrm{I}^- \tag{1}$$

В качестве активной компоненты выступает ион I_3^-, который в растворе представлен, обычно, в небольшой концентрации и его превращения (1) на электродах согласно [14] полностью определяют протекающий в системе ток.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим электрохимическую ячейку с плоскими электродами (схема изображена на рисунке).

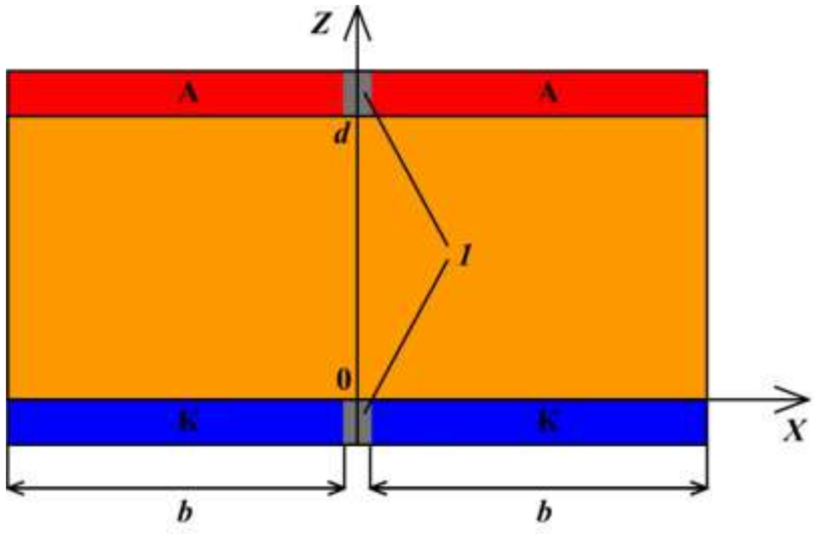

Схема моделируемой системы. *1* – тонкие диэлектрические перегородки, К – катоды, А – аноды.

Катоды длиной b и шириной l, разделенные тонкой диэлектрической перегородкой, расположены в плоскости $z = 0$, аноды расположены на расстоянии d от катодов параллельно им. Будем считать, что система однородна вдоль оси Y, т.е. имеем двумерную задачу. Краевыми эффектами пренебрегаем.

Запишем систему, состоящую из уравнения Навье-Стокса, уравнения конвективной диффузии для активной компоненты раствора электролита и уравнения непрерывности для несжимаемой жидкости [13, 14]:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - (\mathbf{v}\nabla)c \\ \dfrac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \nu\Delta\mathbf{v} - \dfrac{1}{\rho}\nabla P + \mathbf{f} \\ \operatorname{div}\mathbf{v} = 0 \end{cases} \qquad (2)$$

где $\mathbf{f}$ – сила, действующая на жидкость, приведенная к единице массы; c – концентрация активной компоненты раствора электролита; $\mathbf{v}$ – скорость движения жидкости; P – давление жидкости; D – коэффициент диффузии; ν – кинематическая вязкость раствора электролита; ρ – плотность раствора электролита.

При малых скоростях движения электролита можно искать решение (2) в виде разложения концентрации активной компоненты по степеням скорости. При исследовании линейного отклика системы ограничимся первыми двумя членами разложения [14]:

$$\begin{cases} c = c_0 + c_1 \\ \Delta c_0 = 0 \end{cases}$$

(3)

где c_0 – концентрация активной компоненты раствора электролита в неподвижной жидкости; c_1 – концентрация активной компоненты раствора электролита линейная по скорости движения жидкости. Подставив (3) в (2), получим:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_1}{\partial t} = D\Delta c_1 - (\mathbf{v}\nabla)c_0 \\ \dfrac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \nu\Delta\mathbf{v} - \dfrac{1}{\rho}\nabla P + \mathbf{f} \\ \operatorname{div}\mathbf{v} = 0 \end{cases} \qquad (4)$$

Для исследования флуктуаций концентрации и скорости активной компоненты в качестве $\mathbf{f}$ рассматривается сила, имеющая стохастический характер [13]:

$$\mathrm{f}_i = \frac{1}{\rho}\frac{\partial S_{\mathrm{ij}}}{\partial x_{\mathrm{j}}}$$

где S_{ij} – тензор случайных напряжений.

Корреляционные функции Фурье-образа тензора случайных напряжений имеют вид [13]:

$$\left\langle S_{\mathrm{ij}}\left(k,z,\omega\right)|S_{\mathrm{lm}}\left(k_1,z_1,-\omega\right)\right\rangle = 2T\eta\left(\delta_{\mathrm{il}}\delta_{\mathrm{jm}}+\delta_{\mathrm{im}}\delta_{\mathrm{jl}}-\frac{2}{3}\delta_{\mathrm{ij}}\delta_{\mathrm{lm}}\right)\delta\left(k+k_1\right)\delta\left(y-y_1\right)\delta\left(z-z_1\right) \quad (5)$$

Характерным расстоянием, с которого носители заряда могут достигать катода, является диффузионная длина ($\sim\sqrt{\frac{D}{\omega}}$). Т.е. вклад в шумовой ток будут вносить только носители заряда из области $z \text{€} \sqrt{\frac{D}{\omega}}$. При достаточно высоких частотах высота канала $d \gg \sqrt{\frac{D}{\omega}}$, поэтому при решении системы (4) считаем $d\to\infty$, т.е. рассматриваем полубесконечную вдоль оси Z среду.

Произведем в (4) преобразование Фурье по координате x и по времени. Т.к. вблизи электрода постоянная составляющая концентрации активной компоненты практически не зависит от x, то в (4) в $(\mathbf{v}\nabla)c_0$ оставим только z-слагаемое. Т.к. $D \ll \nu$ и $\sqrt{\frac{D}{\omega}} \text{€} \frac{1}{k}$, то $z \text{€} \sqrt{\frac{D}{\omega}} \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$ и $\frac{\omega}{\nu} \ll k^2$, следовательно, можно отбросить в уравнении Навье-Стокса слагаемые зависящие от частоты:

$$\begin{cases} i\omega c_1 = -Dk^2 c_1 + D\dfrac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \mathrm{v_z}\dfrac{\partial c_0}{\partial z} \\ -\dfrac{1}{\rho} ik\,P = -\nu k^2 \mathrm{v_x} + \nu\dfrac{\partial^2 \mathrm{v_x}}{\partial z^2} + \mathrm{f_x} \\ \dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial P}{\partial z} = -\nu k^2 \mathrm{v_z} + \nu\dfrac{\partial^2 \mathrm{v_z}}{\partial z^2} + \mathrm{f_z} \\ -ik\mathrm{v_x} + \dfrac{\partial \mathrm{v_z}}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} c_1\left(k,0\right)=0;\ c_1\left(k,\infty\right)=0 \\ \mathrm{v_z}\left(k,0\right)=0;\ \dfrac{\partial \mathrm{v_z}}{\partial z}\left(k,0\right)=0 \\ \mathrm{v_z}\left(k,\infty\right)=0;\ \dfrac{\partial \mathrm{v_z}}{\partial z}\left(k,\infty\right)=0 \end{cases} \quad (7)$$

Решение системы (6) относительно c_1 и $\mathrm{v_z}$ с учетом граничных условий на поверхностях электродов (7) имеет вид:

$$c_1\left(k,z,\omega\right) = -\frac{1}{2D\beta}\frac{\partial c_0}{\partial z}\left(z\right)\left(\int_0^\infty e^{-\beta|z-\xi|}\mathrm{v}_\xi\left(k,\xi\right)d\xi - \int_0^\infty e^{-\beta(z+\xi)}\mathrm{v}_\xi\left(k,\xi\right)d\xi\right) \quad (8)$$

$$\mathrm{v_z}(k,z)=\frac{1}{4k^2}\left(\int_0^{\infty}\left(|z-\xi|+\frac{1}{k}\right)e^{-\beta|z-\xi|}F(k,\xi)d\xi-\int_0^{\infty}\left(z+2k\xi z+\frac{1}{k}+\xi\right)e^{-\beta(z+\xi)}F(k,\xi)d\xi\right) \quad (9)$$

где $F(k,z)=\frac{k^2}{\nu}\mathrm{f_z}+i\frac{k}{\nu}\frac{\partial \mathrm{f_x}}{\partial z}$; $\beta=\sqrt{k^2+i\frac{\omega}{D}}$.

Разложим (9) по степеням z, в прилижении $kz\ll 1$:

$$\mathrm{v_z}(k,z)\approx\frac{1}{2}z^2\int_0^{\infty}e^{-|k|\xi}\xi\, F(k,\xi)d\xi+o\left(z^2\right) \quad (10)$$

Корреляционная функция для $\mathrm{v_z}(k,z)$ в этом приближении имеет вид:

$$\left\langle \mathrm{v_z}(k,z)|\mathrm{v_z}(k_1,z_1)\right\rangle=\frac{1}{4}z^2z_1^2\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}e^{-|k|\xi-|k_1|\xi_1}\xi\xi_1\left\langle F(k,\xi)|F(k_1,\xi_1)\right\rangle d\xi d\xi_1 \quad (11)$$

где

$$\left\langle F(k,z)|F(k_1,z_1)\right\rangle=\frac{2T}{\eta}k\,k_1\Big(-k^2k_1^2\delta(z-z_1)+\left(k^2+k_1^2-\frac{4}{3}k\,k_1\right)\delta^{(2)}(z-z_1)- \\ -\delta^{(4)}(z-z_1)\Big)\delta(k+k_1)\delta(y-y_1) \quad (12)$$

Плотность шумового тока описывается формулой:

$$j(k,z,\omega)=-Dq\frac{\partial c_1(k,z,\omega)}{\partial z} \quad (13)$$

Подставив (8) в (13), получаем корреляционную функцию плотности шумового тока на катоде:

$$\left\langle j(k,0,\omega)|j(k_1,0,-\omega)\right\rangle=q^2\left(\frac{\partial c_0(0)}{\partial z}\right)^2\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}e^{-\beta\xi-\beta^*\xi_1}\left\langle \mathrm{v}_{\xi}(k,\xi)|\mathrm{v}_{\xi_1}(k_1,\xi_1)\right\rangle d\xi d\xi_1 \quad (14)$$

где $\beta=\sqrt{k^2+i\frac{\omega}{D}}$; $\beta^*=\sqrt{k_1{}^2-i\frac{\omega}{D}}$.

Переход к пространственным координатам осуществляется по формуле:

$$\left\langle j(x,0,\omega)|j(x_1,0,-\omega)\right\rangle=\frac{1}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ikx-ik_1x_1}\left\langle j(k,0,\omega)|\,j(k_1,0,-\omega)\right\rangle dkdk_1 \quad (15)$$

Корреляционную функцию флуктуаций катодного тока получим, проинтегрировав (15) по поверхности катодов:

$$\left\langle I(b,\omega)|I(b,-\omega)\right\rangle=2\int_0^{l}\int_0^{l}dydy_1\int_0^{b}\int_0^{b}\left\langle j(x,0,\omega)|\,j(x_1,0,-\omega)\right\rangle dxdx_1 \quad (16)$$

Перейдя в (16) к пределу электродов бесконечной длины, получим:

$$\left\langle I^2\right\rangle_{\omega}=\frac{Tlq^2}{6\pi^2\eta}\left(\frac{\partial c_0(0)}{\partial z}\right)^2\frac{D^2}{\omega^2} \quad (17)$$

Полагая, что градиент концентрации между анодами и катодами постоянный:

$$\frac{\partial c_0(0)}{\partial z} \approx \frac{c_0}{d}$$

при $T = 288$ К; $q = 2e$; $\eta = 1.5$ мПа$\cdot$с; $D = 2\cdot 10^{-9}\,\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$; $c_0 = 0.03\,\frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $d = 120$ мкм получаем спектральную плотность квадрата шумового тока на единицу ширины катода:

$$\left\langle J^2 \right\rangle_\omega = \frac{1.04\cdot 10^{-17}}{f^2}\left[\frac{\text{А}^2}{\text{м}\cdot\text{Гц}}\right] \tag{18}$$

Спектральная зависимость такого типа часто наблюдается в экспериментальных исследованиях токовых шумов в электрохимических системах [8, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложена теоретическая модель, описывающая влияние гидродинамических флуктуаций на шумы катодных токов в электрохимической ячейке в приближении высоких частот для случая двух близкорасположенных катодов. В результате было получено аналитическое выражение для спектральной плотности квадрата шумового тока (17). Принципиальная модель применима и для других геометрий ячейки в широком частотном диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaitsev, D., Agafonov, V., Egorov, E., and Avdyukhina, S., Broadband MET Hydrophone, *EAGE Conference & Exhibition 2018*, 2018.

2. Egorov, I.V., Shabalina, A.S., and Agafonov, V.M., Design and Self-Noise of MET Closed-Loop Seismic Accelerometers, *IEEE Sens. J.*, 2017, vol. 17, N. 7, p. 2008–2014.

3. Egorov, E., Agafonov, V., Avdyukhina, S., and Borisov, S., Angular molecular-electronic sensor with negative magnetohydrodynamic feedback, *Sensors (Switzerland)*, 2018, vol. 18, N. 1.

4. Dhahi, T.H.S., Bin Hashim, U.D.A., and Ahmed, N.M., Mat Taib, A., A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanogaps as sensing material, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2010, vol. 12, N. 9, p. 1857–1862.

5. Lopez, B.P., Carbon nanotubes for electrochemical (bio)sensing, *Dep. Quim. Fac. Ciencies, vol. PhD, Univesitat Auton. Barcelona*, 2009, vol. 74, N. 3.

6. Bahadir, E.B., and Sezgintürk, M. K., Applications of graphene in electrochemical sensing and biosensing, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2016, vol. 76, p. 1–14.

7. Rajan, N.K., Routenberg, D.A., and Reed, M.A., Optimal signal-to-noise ratio for silicon nanowire biochemical sensors, *Appl. Phys. Lett*, 2011., vol. 98, N. 26, p. 1–4.

8. Hassibi, A., Navid, R., Dutton, R.W., and Lee T.H., Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces, *J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 96, N. 2, p. 1074–1082.
9. Zaitsev, D., Agafonov, V., Egorov, E., Antonov, A., and Shabalina, A., Molecular Electronic Angular Motion Transducer Broad Band Self-Noise, *Sensors*, 2015, vol. 15, N. 11., p. 29378–29392.
10. Тягай, В.А., Шумы электрохимических систем, *Электрохимия*, 1974, Т. 10, № 1, С. 3–24. [Tiagai, V.A., Noise of electrochemical systems, *Russ. J. Electrochem.* (in Russian), 1974, vol. 10, N.1, p. 3-24.]
11. Суинов, А.Е., Графов, Б.М., Кузнецов, А.М., Микроскопическая теория стационарного электрохимического шума в окрестности равновесного состояния, *Электрохимия*, 1999, Т. 35, № 7, С. 892–898. [Suinov, A.E., Grafov, B.M., and Kuznetsov, A.M., Microscopic theory of stationary electrochemical noise in vecinity of equilibrium, *Russ. J. Electrochem.* (in Russian), 1999, vol.35, N.7, p. 892-898.]
12. Grün, G., Mecke, K., and Rauscher, M., Thin-film flow influenced by thermal noise, *J. Stat. Phys.*, 2006, vol. 122, N. 6, p. 1261–1291.
13. Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., Hydrodynamic fluctuations, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1957, vol. 32, p. 618–619.
14. Криштоп, В.Г., Агафонов, В.М., Бугаев, А.С., Технологические основы преобразователей параметров движения на принципах переноса массы и заряда в электрохимических микросистемах, *Электрохимия*, 2012, Т. 48, С. 820-829. [Krishtop, V.G., Agafonov, V.M., and Bugaev, A.S., Technological principles of motion parameter transducers based on mass and charge transport in electrochemical microsystems, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 820–829.]
15. Searson, P.C., Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, N. 8, p. 1908.