

ИМПЕДАНС ПРОТОЧНОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С СИСТЕМОЙ ПЛАНАРНЫХ ВСТРЕЧНО-ШТЫРЕВЫХ МИКРОЭЛЕКТРОДОВ

В статье рассмотрена проточная электрохимическая ячейка с планарными встречно-штыревыми микроэлектродами, предназначенная для импедансных исследований жидких веществ. Для оценки влияния высоты ячейки и геометрических параметров встречно-штыревых микроэлектродов на импеданс ячейки предложен аналитический подход, в котором используется несколько уровней моделирования электрохимических процессов в ячейке. Вначале в структуре ячейки выделяется элементарная двумерная подобласть, для которой определяется распределение потенциала путем решения дифференциального уравнения электропроводности. Используя полученное распределение потенциала, определяются линейные параметры элементарной подобласти, ее линейное сопротивление и линейная емкость, на основе которых находятся сопротивление и емкость системы встречно-штыревых микроэлектродов. Импеданс электрохимической ячейки с встречно-штыревыми микроэлектродами определяется с помощью ее эквивалентной электрической схемы, которая включает сопротивление и емкость системы встречно-штыревых микроэлектродов, емкость двойного электрического слоя на поверхности каждого микроэлектрода и сопротивление выводов встречно-штыревых микроэлектродов. Используя выражение для импеданса электрохимической ячейки, определяются ее диаграммы Найквиста и Боде для различных значений высоты ячейки и геометрических параметров системы встречно-штыревых микроэлектродов (ширины штырей и расстояния между ними). Представленный аналитический подход может найти применение при анализе процессов в проточной электрохимической ячейке с встречно-штыревыми микроэлектродами, ее проектировании и разработке методического обеспечения для импедансных исследований жидких веществ с ее помощью.

Ключевые слова: электрохимическая ячейка, система встречно-штыревых микроэлектродов, импеданс, эквивалентная электрическая схема, диаграмма Найквиста, диаграмма Боде, модуль импеданса, аргумент импеданса.

1. Введение. Оперативным и практичным методом определения и исследования свойств жидких веществ является импедансная спектроскопия, которая базируется на изучении частотной зависимости комплексного сопротивления (импеданса) электрохимической ячейки с исследуемым веществом. Данный метод характеризуется высокой надежностью и простотой применения, что позволяет использовать его в различных областях, таких как химия, биология, медицина [1].

Основным преимуществом методов импедансной спектроскопии является возможность исследовать небольшие объемы вещества без их разрушения, что позволяет применять данные методы в микроаналитической технике, в интегрированных аналитических системах «lab-on-a-chip» и при

исследовании биологических субстанций вплоть до клеточного уровня.

Электрохимическая ячейка (ЭХЯ), используемая для измерения импеданса жидких веществ, представляет собой систему электродов (чаще всего двух электродов), расположенную в герметичном сосуде. В указанный сосуд помещают (стационарный режим измерения) или через него пропускают (проточный режим измерения) некоторый объем жидкости. Измеряемый импеданс электрохимической ячейки зависит как от свойств исследуемого вещества (удельная электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость), так и от конструкции самой ячейки и системы электродов. Для учета конструктивных параметров электрохимической ячейки используется параметр «постоянная

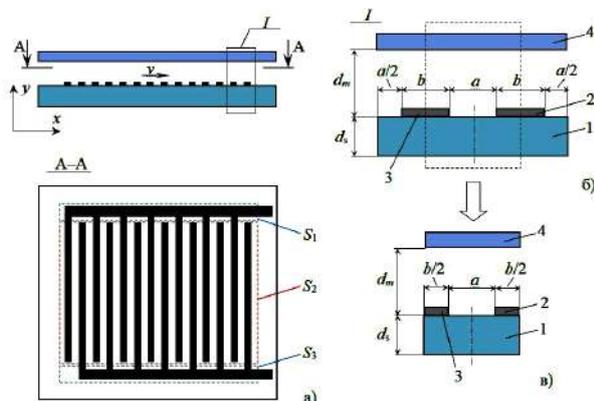


Рис. 1. Система встречно-штыревых микроэлектродов и ее единичные область и подобласть: (а) вид системы микроэлектродов; (б) сечение единичной области; (в) сечение единичной подобласти; 1 — подложка; 2, 3 — штыри микроэлектродов; 4 — верхняя стенка микроканала

ячейка», с помощью которого интегрально учитываются ее размеры, форма и геометрические размеры электродов, а также их расположение. Используя этот параметр и измеренное значение импеданса, можно определить электрофизические характеристики исследуемого вещества: диэлектрическую проницаемость и удельную электрическую проводимость.

В настоящее время для измерения электрохимического импеданса жидких веществ небольшого объема используются системы микроэлектродов различной конструкции [2]. Микроэлектроды могут быть использованы в ячейках небольших размеров, в миниатюрных ячейках, полученных по микро-системной технологии, а также непосредственно в каналах и микроканалах при проточном режиме измерения. Среди данных систем наиболее широкое применение получили системы планарных встречно-штыревых микроэлектродов (ВШМЭ) (рис. 1) благодаря простоте конструкции и технологии изготовления, а также возможности измерения импеданса в широком диапазоне значений. Однако из-за планарного расположения встречно-штыревых микроэлектродов электрическое поле в системе микроэлектродов является неоднородным. Это затрудняет анализ процессов в системах данных микроэлектродов и определение их параметров, в частности постоянной ячейки.

К настоящему времени выполнен ряд работ, которые посвящены моделированию и анализу на его основе процессов в системе ВШМЭ и определению параметров ячеек с данными микроэлектродами [3–18]. В указанных работах для моделирования процессов собственно в системе ВШМЭ используются численные методы (в основном метод конечных элементов) и аналитические методы на основе конформных отображений. Для моделирования процессов в электрохимической ячейке с системой ВШМЭ используются эквивалентные электрические схемы, элементы которых включают как электрические параметры системы микроэлектродов, так и электрические параметры среды (сопротивление электролита, емкость ячейки, сопротивление и емкость двойного электрического слоя на границах электрод-электролит).

В [3] представлено аналитическое выражение для постоянной электрохимической сенсорной

ячейки с системой планарных ВШМЭ. Выражение получено при использовании метода конформных отображений. В работе [4] проведена оптимизация планарной системы ВШМЭ для измерения импеданса очень низких концентраций электролита. Для этого использованы метод конформного отображения и электрическая эквивалентная схема ячейки. В [5] приведены теоретические выражения, описывающие электрохимическую ячейку, содержащую высокорезистивные неводные промышленные жидкости. Приближенные уравнения для электростатического потенциала и емкости системы встречно-штыревых электродов получены в работе [6]. В работах [7, 8] представлены аналитические выражения для емкости между двумя электродами встречно-штыревого емкостного датчика на основе конформных методов отображения. В работе [9] для описания процессов, происходящих в электрохимической ячейке с планарными ВШМЭ, используется ее эквивалентная электрическая схема. Она состоит из двух параллельных ветвей, одна из которых содержит последовательно соединенные два конденсатора и резистор. Емкость каждого конденсатора эквивалентна емкости двойного электрического слоя на соответствующем электроде, а сопротивление резистора — сопротивлению электролита в ячейке. Вторая ветвь эквивалентной схемы содержит конденсатор с емкостью, равной емкости ячейки. В работах [10, 11] авторы, применяя моделирование методом конечных элементов и эквивалентную электрическую схему ячейки с ВШМЭ, оптимизировали датчик для биоимпедансной спектроскопии. В [12] при использовании эквивалентной электрической модели для системы ВШМЭ и программное обеспечение CoventorWare оптимизирована геометрическая структура ВШМЭ, что позволило расширить диапазон частот измерения за счет уменьшения эффекта поляризации. В [13] разработан метод моделирования импедансных систем биосенсоров с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Точная модель для импеданса системы из встречно-штыревых микроэлектродов на тонкопленочном твердом электролите и ее численное решение (COMSOL Multiphysics) предложены в [14]. В работе [15] получены аналитические выражения на основе конформных отображений, которые были использованы для определения емкости многослойных структур с ВШМЭ с дополнительным параллельным непрерывным электродом. Метод конформного преобразования и метод рекурсивных изображений были применены в [16] для нахождения распределения потенциала и электрического поля, а также емкости между ВШМЭ в многослойных диэлектрических структурах. В работе [17] моделирование импеданса методом конечных элементов (COMSOL Multiphysics) использовалось для установления связи между характеристиками и физическими размерами встречно-штыревых электродов. Данные проведенного моделирования сравниваются с результатами экспериментальных исследований. Результаты сравнения представлены в [18].

Анализ рассмотренных работ показывает, что для определения более точного значения электрического импеданса электрохимической ячейки с ВШМЭ и оптимизации структуры ВШМЭ необходимо знать распределение потенциала и плотности тока в системе микроэлектродов. Однако до настоящего времени электрофизические процессы в электрохимических ячейках с ВШМЭ рассматривались

упрощенно, без детального учета геометрических параметров микроэлектродов и размеров ячейки, в первую очередь ее высоты.

Существует несколько подходов, позволяющих решить эту задачу, но наиболее удобным и простым является способ, рассмотренный в [11]. В основе данного способа лежит численное моделирование и использование эквивалентной электрической схемы ячейки. Численное моделирование имеет ряд недостатков. При изменении исходных параметров объекта моделирования необходимо переопределять параметры численного моделирования. Рассчитанные данные требуют специальных подходов для их обработки и при дальнейшем использовании. Точность и время расчетов определяются вычислительной мощностью используемого компьютера. Альтернативным подходом к изучению импеданса электрохимической ячейки с ВШМЭ является аналитическое моделирование, которое из-за особенностей ВШМЭ не получило широкого распространения.

Цель данной статьи — разработка аналитического подхода для исследования влияния геометрических параметров электрохимической ячейки и системы ВШМЭ на измеряемый с их помощью импеданс электрохимической ячейки с анализируемым веществом (этиловый спирт).

2. Аналитический подход для исследования импеданса электрохимической ячейки с ВШМЭ. Для аналитического исследования влияния геометрических параметров ВШМЭ на измеряемый с их помощью импеданс электрохимической ячейки предлагается подход, состоящий из следующих этапов:

1. *Выделение области моделирования в системе встречно-штыревых микроэлектродов.* Электрохимическая ячейка с планарными встречно-штыревыми электродами имеет следующие особенности:

— трансляционная симметрия вдоль координаты x ;

$$\begin{aligned} \varphi_j = & \frac{1}{l_j b_j \sigma_j} [-\delta_0^{(j,s)} - \delta_0^{(j,t)} + \delta_0^{(j,u)} + \delta_0^{(j,v)}] + \\ & + \frac{2}{l_j b_j \sigma_j} \sum_{k=1}^{\infty} [(-1)^k \delta_0^{(j,s)} - \delta_k^{(j,t)} + \delta_0^{(j,u)} + \delta_k^{(j,v)}] \frac{1}{(k\pi/l_j)^2} \cos\left(\frac{k\pi x_j}{l_j}\right) + \\ & + \frac{2}{l_j b_j \sigma_j} \sum_{m=1}^{\infty} [-\delta_m^{(j,s)} - (-1)^m \delta_0^{(j,t)} + \delta_m^{(j,u)} + \delta_0^{(j,v)}] \frac{1}{(m\pi/b_j)^2} \cos\left(\frac{m\pi y_j}{b_j}\right) + \\ & + \frac{4}{l_j b_j \sigma_j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [(-1)^k \delta_m^{(j,s)} - (-1)^m \delta_k^{(j,t)} + \delta_m^{(j,u)} + \delta_k^{(j,v)}] \times \\ & \times \frac{1}{(k\pi/l_j)^2 + (m\pi/b_j)^2} \cos\left(\frac{k\pi x_j}{l_j}\right) \cos\left(\frac{m\pi y_j}{b_j}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где l_j и b_j — длина и ширина зоны j соответственно; k и m — индексы суммирования по координатам x_j и y_j соответственно; s, t, u и v — индексы зон, расположенных справа, сверху, слева и снизу от зоны j соответственно; $\delta_m^{(j,s)}, \delta_k^{(j,t)}, \delta_m^{(j,u)}$ и $\delta_k^{(j,v)}$ — весовые коэффициенты, определяющие плотность тока на границах между зонами и границах с электродами.

Неизвестные значения весовых коэффициентов определяются из рассмотрения граничных условий сопряжения на границах зон. При этом формируется система линейных уравнений, решение которой позволяет определить их значение [19].

3. *Определение линейного сопротивления электролита между участками ВШМЭ и общего сопро-*

— площадь области, занятой штырями микроэлектродов (область S_2 , рис. 1а) значительно больше площади областей контактов штырей к основным пленочным проводникам (области S_1 и S_3 , рис. 1а). Это является основанием считать, что основные электрохимические процессы в электролите будут проходить над областью S_2 . Учет данных особенностей позволяет упростить задачу нахождения импеданса ЭХЯ с ВШМЭ. Достаточно рассмотреть процессы в двумерной элементарной подобласти (плоскость xu , рис. 1в), которая в дальнейшем будет рассматриваться как область моделирования.

2. *Определение распределения потенциала и плотности тока в области моделирования.* В выделенной области моделирования (рис. 1в) можно выделить три прямоугольные двумерные зоны в зависимости от вида граничных условий (две зоны с электродами и одна зона без электродов, расположенная между ними). Распределение потенциала в каждой зоне при постоянном электрическом поле определяется следующим дифференциальным уравнением и граничными условиями второго рода на границах между зонами и границах с электродами

$$\frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \varphi_j}{\partial y_j^2} = 0; \quad (1)$$

$$\sigma_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial \bar{n}} = j^{(j,s)}, \quad (2)$$

где φ_j — потенциал в зоне j ; x_j и y_j — координаты зоны j ; σ_j — проводимость в зоне j ; \bar{n} — нормаль к границе зоны; $j^{(j,s)}$ — плотность тока на границе зон j и s .

В соответствии с [19] решение дифференциального уравнения (1) с граничными условиями (2) для каждой зоны имеет следующий вид

тивления электрохимической ячейки. Линейное сопротивление электролита между участками ВШМЭ в элементарной подобласти (рис. 1в) равно

$$R_f = \frac{\varphi_{el2} - \varphi_{el1}}{\int_l j^{(1,v)} dx_1}, \quad (4)$$

где R_f — линейное сопротивление исследуемого вещества между электродами в элементарной подобласти; φ_{el1} и φ_{el2} — потенциалы электродов 1 и 2 соответственно; $j^{(1,v)}$ — плотность тока на электроде 1.

Общее сопротивление электролита между ВШМЭ в электрохимической ячейке на постоянном

токе вычисляется, используя следующее приближенное выражение

$$R_e \approx \frac{R_f}{(2N-1)L}, \quad (5)$$

где R_e — сопротивление электролита между ВШМЭ; N — количество штырей в каждом микроэлектроде; L — длина штырей.

4. *Определение постоянной электрохимической ячейки с ВШМЭ.* Постоянная электрохимической ячейки с ВШМЭ связывает между собой основные электрофизические характеристики данной системы микроэлектродов, такие как сопротивление и емкость между микроэлектродами с проводимостью и диэлектрической проницаемостью электролита соответственно

$$R_e = \frac{K_s}{\sigma_e}, \quad (6)$$

$$C_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{K_s}, \quad (7)$$

где K_s — постоянная системы ВШМЭ в электрохимической ячейке; σ_e — проводимость исследуемого вещества; C_e — электрическая емкость между встречно-штыревыми микроэлектродами; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость исследуемого вещества.

Постоянную систему ВШМЭ определяем с помощью выражения (6), используя рассчитанное значение известных общего сопротивления электрохимической ячейки на постоянном токе и принятое при расчетах значение проводимости исследуемого вещества

$$K_s = \sigma_e R_e. \quad (8)$$

5. *Определение электрической емкости электрохимической ячейки.* Емкость электрохимической ячейки определяется, используя (7) при заданном значении относительной диэлектрической проницаемости исследуемого вещества.

6. *Формирование эквивалентной электрической схемы электрохимической ячейки с ВШМЭ.* Данная схема (рис. 2) включает сопротивление и емкость системы встречно-штыревых микроэлектродов (соответственно R_e и C_e), определенные в пунктах 3 и 5, а также емкости двойных электрических слоев на границах электродов с исследуемым веществом, C_{dl} и сопротивления самих металлических электродов R'_{el} .

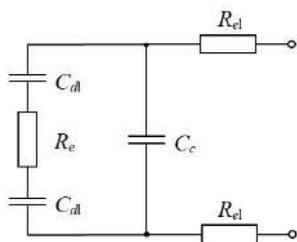


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки с ВШМЭ

Емкость двойного электрического слоя определяется исходя из выбранного значения удельной емкости этого слоя и геометрических размеров электрода

$$C_{el} = \frac{(2N-1)Lb}{2} C_0, \quad (9)$$

где b — ширина штырей микроэлектродов; C_0 — удельная емкость двойного электрического слоя, на границе исследуемое вещество — электрод.

Сопротивление каждого электрода зависит от удельной проводимости материала электрода, геометрии штырей в электроде и их количества.

$$R'_{el} \approx \frac{(a+b)N}{\sigma_{el} d_{el} b}, \quad (10)$$

где R'_{el} — сопротивление участка микроэлектрода, объединяющего все штыри; a — расстояние между штырями микроэлектродов; σ_{el} — удельная проводимость материала микроэлектродов; d_{el} — толщина микроэлектродов.

7. *Определение импеданса электрохимической ячейки с ВШМЭ.* Импеданс электрохимической ячейки с ВШМЭ определяют, используя ее эквивалентную электрическую схему (рис. 3). Он равен

$$Z = \frac{Z'}{i\omega C_{el} Z' + 1} + 2R'_{el}, \quad (11)$$

где Z — импеданс электрохимической ячейки с ВШМЭ; Z' — импеданс ветви $C_{dl} - R_e - C_{dl}$; ω — частота.

Импеданс Z' равен

$$Z' = R_e + \frac{2}{i\omega C_{dl}}. \quad (12)$$

Данный подход позволяет аналитически исследовать влияние системы планарных ВШМЭ на импеданс электрохимической ячейки.

3. Результаты моделирования и их обсуждение.

На основе представленного подхода проведено моделирование влияния размеров планарных ВШМЭ и высоты микроканала на импеданс проточной измерительной электрохимической ячейки. При моделировании были использованы следующие параметры электрохимической ячейки с планарными ВШМЭ. Высота микроканала с электролитом в ячейке изменялась от 0,5 мм до 5 мм. Длина штырей равна 1 мм. Ширина штырей электродов и расстояние между ними изменялись в пределах от 50 до 200 мкм. Материал микроэлектродов — платина (проводимость $9,66 \cdot 10^6$ См/м). Толщина микроэлектродов — 0,5 мкм. Количество штырей в каждом электроде — 25. Удельная емкость двойного электрического слоя на границе исследуемое вещество — этиловый спирт равна 10 мФ/см². Исследуемое вещество — этиловый спирт: удельная проводимость — $0,17 \cdot 10^{-8}$ См/м; относительная диэлектрическая проницаемость — 37. Температура этилового спирта была принята равной 25 °С.

На рис. 3 представлены диаграммы Найквиста для электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разное расстояние между штырями. Диаграммы Боде (частотные зависимости модуля и аргумента импеданса) для указанной электрохимической ячейки-

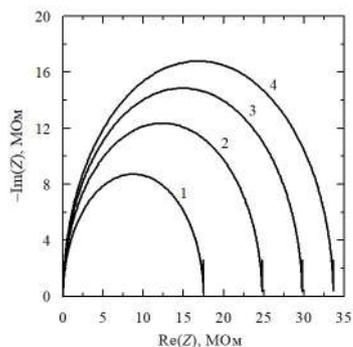


Рис. 3. Диаграммы Найквиста электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разное расстояние между штырями: $d_m = 2$ мм; a — варьируемые значения (1 — 50 мкм; 2 — 100 мкм; 3 — 150 мкм; 4 — 200 мкм); $b = 100$ мкм

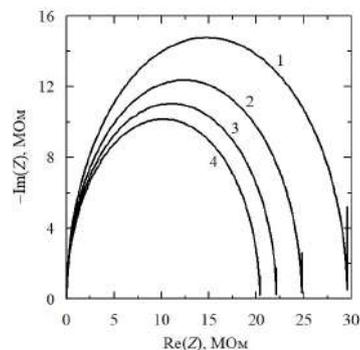


Рис. 5. Диаграммы Найквиста электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разную ширину штырей: $d_m = 2$ мм; a — 100 мкм; b — варьируемые значения (1 — 50 мкм; 2 — 100 мкм; 3 — 150 мкм; 4 — 200 мкм)

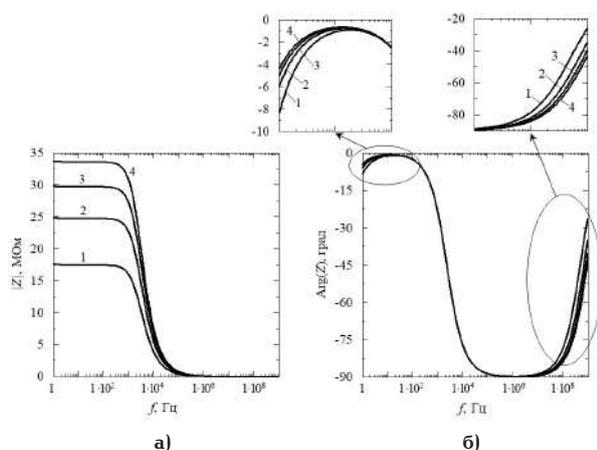


Рис. 4. Диаграммы Боде (модуль (а) и аргумент (б) импеданса) электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разное расстояние между штырями: $d_m = 2$ мм; a — варьируемые значения (1 — 50 мкм; 2 — 100 мкм; 3 — 150 мкм; 4 — 200 мкм); $b = 100$ мкм

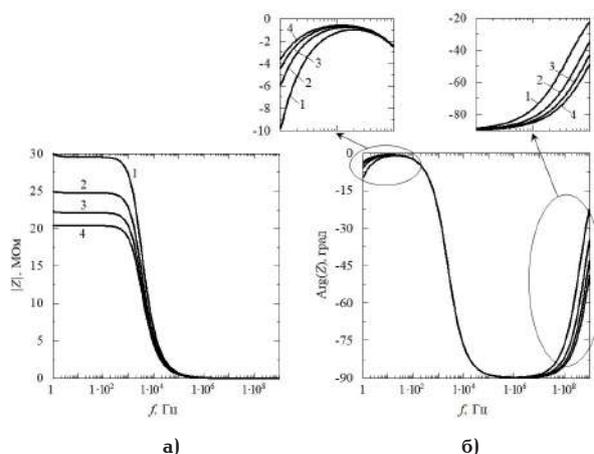


Рис. 6. Диаграммы Боде (модуль (а) и аргумент (б) импеданса) электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разную ширину штырей: $d_m = 2$ мм; a — 100 мкм; b — варьируемые значения (1 — 50 мкм; 2 — 100 мкм; 3 — 150 мкм; 4 — 200 мкм)

ки с ВШМЭ приведены на рис. 4. Из анализа диаграмм Найквиста следует, что при увеличении расстояния между штырями ВШМЭ реальная и мнимая части импеданса ячейки увеличиваются. Для частотной зависимости модуля импеданса электрохимической ячейки характерны три участка (рис. 4а). На низких частотах (примерно до $1 \cdot 10^3$ Гц) модуль импеданса имеет высокое значение и слабо зависит от частоты, при этом наблюдается его сильная зависимость от расстояния между штырями ВШМЭ. С увеличением расстояния между штырями модуль импеданса увеличивается. В диапазоне частот примерно от $1 \cdot 10^3$ Гц до $1 \cdot 10^6$ Гц имеется переходной участок, на котором происходит значительное уменьшение модуля импеданса. На высоких частотах (от $1 \cdot 10^6$ Гц до $1 \cdot 10^9$ Гц) модуль импеданса имеет низкое значение и, так же как на первом участке, слабо зависит от частоты.

Частотная зависимость аргумента импеданса электрохимической ячейки с ВШМЭ имеет сложный характер (рис. 4б). На двух частотных диапазонах (от 0 до примерно 12 Гц и от $2 \cdot 10^6$ Гц до $1 \cdot 10^9$ Гц) наблюдается зависимость аргумента импеданса от расстояния между электродами. Раз-

ница между аргументами импеданса при минимальном (50 мкм) и максимальном (200 мкм) расстоянии между электродами ВШМЭ имеет максимальное значение на первом частотном диапазоне при 0 Гц и на втором частотном диапазоне при $1 \cdot 10^9$ Гц, где она не превышает $17,5^\circ$. В частотном диапазоне от 12 Гц до $2 \cdot 10^6$ Гц аргумент импеданса электрохимической ячейки практически не зависит от расстояния между штырями микроэлектродов и изменяется от 0 до -90° .

На рис. 5 представлены диаграммы Найквиста для электрохимической ячейки с ВШМЭ, имеющими разную ширину штырей. На рис. 6 приведены диаграммы Боде для указанной электрохимической ячейки. Из анализа диаграмм Боде следует, что с увеличением ширины штырей ВШМЭ реальная и мнимая части импеданса электрохимической ячейки уменьшаются. Модуль импеданса электрохимической ячейки (рис. 6а) в низкочастотном диапазоне ($0 \dots 1 \cdot 10^3$ Гц) не зависит от частоты и с увеличением ширины штырей уменьшается. В диапазоне от $1 \cdot 10^3$ Гц до $1 \cdot 10^5$ Гц модуля импеданса электрохимической ячейки значительно уменьшается, и далее он слабо изменяется с ростом частоты до $1 \cdot 10^9$ Гц.

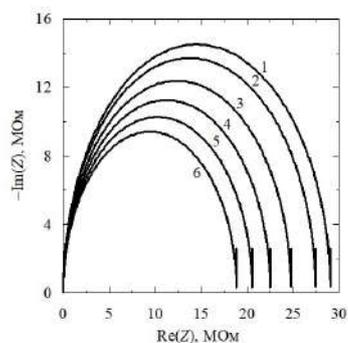


Рис. 7. Диаграммы Найквиста электрохимических ячеек с ВШМЭ, с разной высотой микроканала:
 d_m — варьируемые значения
 (1 — 0,5 мм; 2 — 1,0 мм; 3 — 2,0 мм; 4 — 3,0 мм; 5 — 4,0 мм; 6 — 5,0 мм);
 a — 100 мкм; b — 100 мкм

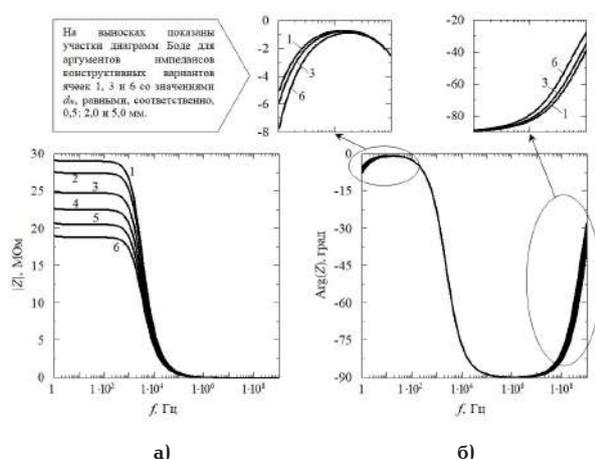


Рис. 8. Диаграммы Боде (модуль (а) и аргумент (б) импеданса) электрохимических ячеек с ВШМЭ, с разной высотой микроканала:
 d_m — варьируемые значения
 (1 — 0,5 мм; 2 — 1,0 мм; 3 — 2,0 мм; 4 — 3,0 мм; 5 — 4,0 мм; 6 — 5,0 мм); a — 100 мкм; b — 100 мкм

Частотные зависимости аргумента импеданса электрохимической ячейки с разной шириной штырей ВШМЭ (рис. 6б) имеют такой же характер, как зависимости для разного расстояния между штырями (рис. 4б). Влияние ширины штырей на значения аргумента импеданса наблюдается также в двух диапазонах частот от 0 до 12 Гц и от $2 \cdot 10^6$ Гц до $1 \cdot 10^9$ Гц. При этом, в отличие от зависимостей на рис. 4б, разница между аргументами импеданса ячеек для ширины штырей 50 и 200 мкм на частоте $1 \cdot 10^9$ Гц выше и составляет 26,3°. В диапазоне частот от 15 Гц до $2 \cdot 10^6$ Гц аргумент импеданса электрохимической ячейки практически не зависит от расстояния между штырями микроэлектродов и изменяется от 0 до -90° .

Влияние высоты электрохимической ячейки с ВШМЭ на её импедансные характеристики (диаграммы Найквиста и Боде) представлено на рис. 7 и 8. Из анализа диаграммы Найквиста (рис. 7) следует, что с увеличением высоты электрохимической ячейки реальная и мнимая части её импеданса уменьшаются. Это связано с уменьшением сопротивления и увеличением емкости между штырями микроэлектродов за счет увеличения поперечного

сечения пути распространения тока между электродами. Модуль импеданса электрохимической ячейки (рис. 8а) с увеличением высоты ячейки уменьшается. Для каждой высоты ячейки он практически постоянен при частотах до $1 \cdot 10^3$ Гц. В диапазоне от $1 \cdot 10^3$ Гц до $2 \cdot 10^6$ Гц модуль импеданса значительно уменьшается. При частотах выше $2 \cdot 10^6$ Гц наблюдается незначительное изменение модуля импеданса. Частотные зависимости аргумента импеданса электрохимических ячеек с разной высотой микроканала (рис. 8б) аналогичны зависимостям аргумента импеданса, представленным на рис. 4б и 6б. На низкой частоте (примерно до 15 Гц) аргумент импеданса зависит от высоты электрохимической ячейки. На участке от 15 Гц до $1 \cdot 10^6$ Гц частотные зависимости импеданса для ячеек с разной высотой практически совпадают. На участке частотности импеданса выше $1 \cdot 10^6$ Гц опять наблюдается влияние высоты электрохимической ячейки с ВШМЭ на аргумент импеданса (частотные зависимости расходятся). Расхождение значений аргумента импеданса для изменений высоты ячейки от 0,5 мм до 5,0 мм максимально на частоте $1 \cdot 10^9$ Гц и составляет 11,3°.

4. Заключение. В статье предложен подход для исследования влияния высоты электрохимической ячейки с планарными встречно-штыревыми микроэлектродами и геометрических размеров системы данных микроэлектродов на импедансные характеристики ячейки (диаграммы Найквиста и Боде). Он позволяет, во-первых, более детально учитывать влияние геометрических параметров проточной электрохимической ячейки и системы встречно-штыревых микроэлектродов на импеданс ячейки. Во-вторых, на основе данного подхода можно проводить проектирование проточных электрохимических ячеек с встречно-штыревыми микроэлектродами, так как он учитывает геометрические параметры ячейки и ее элементов. В третьих, данный подход может быть использован для разработки методического обеспечения для систем импедансной спектроскопии, использующих проточные электрохимические ячейки с встречно-штыревыми микроэлектродами. В частности, с его помощью можно выбрать частотные диапазоны на импедансных характеристиках (диаграммы Найквиста и Боде), где влияние геометрических параметров ячейки и микроэлектродов минимально, и исследование импеданса позволяет получить более достоверную информацию об электрофизических характеристиках вещества.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федерального проекта «Подготовка кадров и научного фундамента для электронной промышленности» государственной программы Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации». Соглашение о предоставлении субсидии № 075-02-2024-1533.

Библиографический список

1. Lvovich V. F. Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 356 p. ISBN 978-0-470-62778-5.
2. Stulik K., Amatore C., Holub K. [et al.]. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report) //

Pure and Applied Chemistry. 2000. Vol. 72. P. 1483–1492. DOI: 10.1351/pac200072081483.

3. Olthuis W., Streekstra W., Bergveld P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995. Vol. 24. P. 252–256. DOI: 10.1016/0925-4005(95)85053-8.

4. Timmer B., Sparreboom W., Olthuis W. [et al.]. Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations // *Lab on a Chip*. 2002. Vol. 2. P. 121–124. DOI: 10.1039/B201225A.

5. Lvovich V. F., Liu C. C., Smiechowski M. F. Optimization and fabrication of planar interdigitated impedance sensors for highly resistive non-aqueous industrial fluids // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. Vol. 119. P. 490–496. DOI: 10.1016/j.snb.2006.01.003.

6. den Otter M. W. Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 96. P. 140–144. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00783-X.

7. Igreja R., Dias C. J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004. Vol. 112. P. 291–301. DOI: 10.1016/j.sna.2004.01.040.

8. Igreja R., Dias C. J. Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2011. Vol. 172. P. 392–399. DOI: 10.1016/j.sna.2011.09.033.

9. Yang L., Li Y., Griffis C. L. [et al.]. Interdigitated microelectrode (IME) impedance sensor for the detection of viable *Salmonella typhimurium* // *Biosensors and bioelectronics*. 2004. Vol. 19. P. 1139–1147. DOI: 10.1016/j.bios.2003.10.009.

10. Ibrahim M., Claudel J., Kourtiche D. [et al.]. Physical and electrical modeling of interdigitated electrode arrays for bioimpedance spectroscopy // *New Developments and Applications in Sensing Technology*. 2011. P. 169–189. DOI: 10.1007/978-3-642-17943-3_9.

11. Ibrahim M., Claudel J., Kourtiche D. [et al.]. Geometric parameters optimization of planar interdigitated electrodes for bioimpedance spectroscopy // *Journal of Electrical Bioimpedance*. 2013. Vol. 4. P. 13–22. DOI: 10.5617/jeb.304.

12. Ngo T. T., Shirzadfar H., Kourtiche D. [et al.]. A planar interdigital sensor for bio-impedance measurement: Theoretical analysis, optimization and simulation // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. Vol. 6. 01011. 7 p.

13. MacKay S., Hermansen P., Wishart D. [et al.]. Simulations of interdigitated electrode interactions with gold nanoparticles for impedance-based biosensing applications // *Sensors*. 2015. Vol. 15. P. 22192–22208. DOI: 10.3390/s150922192.

14. McNealy B. E., Jiang J., Hertz J. L. A precise, reduced-parameter model of thin film electrolyte impedance // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162. P. F537–F546. DOI: 10.1149/2.0281506jes.

15. Blume S. O. P., Ben-Mrad R., Sullivan P. E. Modelling the capacitance of multi-layer conductor-facing interdigitated electrode structures // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. Vol. 213. P. 423–433. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.088.

16. Dias C. J., Igreja R. A method of recursive images to obtain the potential, the electric field and capacitance in multi-layer interdigitated electrode (IDE) sensors // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2017. Vol. 256. P. 95–106. DOI: 10.1016/j.sna.2017.01.021.

17. Dizon A., Orazem M. E. On the impedance response of interdigitated electrodes // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 327. 135000. 13 p. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135000.

18. Dizon A., Orazem M. E. On experimental determination of cell constants for interdigitated electrodes // *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 337. 135732. 12p. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135732.

19. Kozlov A. G., Fadina E. A. Analysis of electrophysical processes in system of interdigitated microelectrodes used in microchannels // *2016 Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics)*. 2016. P. 1–5. DOI: 10.1109/Dynamics.2016.7819032.

КОЗЛОВ Александр Геннадьевич, доктор технических наук, доцент (Россия), профессор кафедры «Радиотехнические устройства и системы диагностики» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), г. Омск.
SPIN-код: 5602-8275
AuthorID (РИНЦ) 28476
ORCID: 0000-0003-3359-790X
AuthorID (SCOPUS) 35616609300
ResearcherID: A-5997-2014
Адрес для переписки: agk252@mail.ru

ФАДИНА Елена Александровна, старший преподаватель кафедры «Радиотехнические устройства и системы диагностики» ОмГТУ, г. Омск.
SPIN-код: 7360-5447
AuthorID (РИНЦ): 685278
ORCID: 0000-0001-9811-7511
AuthorID (SCOPUS) 57193408354
ResearcherID: НКW-4525-2023
Адрес для переписки: fea1977@mail.ru

Для цитирования

Козлов А. Г., Фаина Е. А. Импеданс проточной измерительной электрохимической ячейки с системой планарных встречно-штыревых микроэлектродов // Омский научный вестник. 2024. № 3 (191). С. 133–141. DOI: 10.25206/1813-8225-2024-191-133-141.

Статья поступила в редакцию 24.06.2024 г.
© А. Г. Козлов, Е. А. Фаина

IMPEDANCE OF A FLOW-THROUGH MEASURING ELECTROCHEMICAL CELL WITH A SYSTEM OF PLANAR INTERDIGITATED MICROELECTRODES

The article considers a flow-through electrochemical cell with planar interdigitated microelectrodes intended for impedance studies of liquids. To assess the influence of the cell height and geometric parameters of the interdigitated microelectrodes on the cell impedance, an analytical approach is proposed that uses several levels of modeling electrochemical processes in the cell. At first, an elementary two-dimensional subdomain is distinguished in the cell structure, for which the potential distribution is determined by solving the differential equation of electrical conductivity. Using the obtained potential distribution, the linear parameters of the elementary subdomain, its linear resistance and linear capacitance are determined, on the basis of which the resistance and capacitance of the interdigitated microelectrode system are found. The impedance of an electrochemical cell with interdigitated microelectrodes is determined using its equivalent electrical circuit, which includes the resistance and capacitance of the interdigitated microelectrode system, the capacitance of the double electric layer on the surface of each microelectrode, and the resistances of the interdigitated microelectrode leads. Using the expression for the impedance of the electrochemical cell, its Nyquist and Bode diagrams are determined for different values of the cell height and geometric parameters of the interdigitated microelectrode system. The presented approach can be used to analyze processes in a flow-through electrochemical cell with interdigitated microelectrodes, its design, and the development of methodological support for impedance studies of liquid substances with help of it.

Keywords: electrochemical cell, interdigitated microelectrode system, impedance, equivalent electrical circuit, Nyquist diagram, Bode diagram, impedance modulus, impedance argument.

Acknowledgments

The work is carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the federal project «Training of personnel and scientific foundation for the electronics industry» of the state program of the Russian Federation «Scientific and technological development of the Russian Federation». Subsidy agreement No. 075-02-2024-1533.

References

1. Lvovich V. F. Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 356 p. ISBN 978-0-470-62778-5. (In Engl.).
2. Stulik K., Amatore C., Holub K. [et al.]. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2000. Vol. 72. P. 1483–1492. DOI: 10.1351/pac200072081483. (In Engl.).
3. Olthuis W., Streekstra W., Bergveld P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. Vol. 24. P. 252–256. DOI: 10.1016/0925-4005(95)85053-8. (In Engl.).
4. Timmer B., Sparreboom W., Olthuis W. [et al.]. Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations // Lab on a Chip. 2002. Vol. 2. P. 121–124. DOI: 10.1039/B201225A. (In Engl.).
5. Lvovich V. F., Liu C. C., Smiechowski M. F. Optimization and fabrication of planar interdigitated impedance sensors for highly resistive non-aqueous industrial fluids // Sensors and Actuators B: Chemical. 2006. Vol. 119. P. 490–496. DOI: 10.1016/j.snb.2006.01.003. (In Engl.).
6. den Otter M. W. Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes // Sensors and Actuators A: Physical. 2002. Vol. 96. P. 140-144. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00783-X. (In Engl.).
7. Igreja R., Dias C. J. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure // Sensors and Actuators A: Physical. 2004. Vol. 112. P. 291–301. DOI: 10.1016/j.sna.2004.01.040. (In Engl.).
8. Igreja R., Dias C. J. Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure //

- Sensors and Actuators A: Physical. 2011. Vol. 172. P. 392–399. DOI: 10.1016/j.sna.2011.09.033. (In Engl.).
9. Yang L., Li Y., Griffis C. L. [et al.]. Interdigitated microelectrode (IME) impedance sensor for the detection of viable *Salmonella typhimurium* // Biosensors and bioelectronics. 2004. Vol. 19. P. 1139–1147. DOI: 10.1016/j.bios.2003.10.009. (In Engl.).
10. Ibrahim M., Claudel J., Kourtiche D. [et al.]. Physical and electrical modeling of interdigitated electrode arrays for bioimpedance spectroscopy // New Developments and Applications in Sensing Technology. 2011. P. 169–189. DOI: 10.1007/978-3-642-17943-3_9. (In Engl.).
11. Ibrahim M., Claudel J., Kourtiche D. [et al.]. Geometric parameters optimization of planar interdigitated electrodes for bioimpedance spectroscopy // Journal of Electrical Bioimpedance. 2013. Vol. 4. P. 13–22. DOI: 10.5617/jeb.304. (In Engl.).
12. Ngo T. T., Shirzadfar H., Kourtiche D. [et al.]. A planar interdigital sensor for bio-impedance measurement: Theoretical analysis, optimization and simulation // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. 01011. 7 p. (In Engl.).
13. MacKay S., Hermansen P., Wishart D. [et al.]. Simulations of interdigitated electrode interactions with gold nanoparticles for impedance-based biosensing applications // Sensors. 2015. Vol. 15. P. 22192–22208. DOI: 10.3390/s150922192. (In Engl.).
14. McNealy B. E., Jiang J., Hertz J. L. A precise, reduced-parameter model of thin film electrolyte impedance // Journal of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162. P. F537–F546. DOI: 10.1149/2.0281506jes. (In Engl.).
15. Blume S. O. P., Ben-Mrad R., Sullivan P. E. Modelling the capacitance of multi-layer conductor-facing interdigitated electrode structures // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. Vol. 213. P. 423–433. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.088. (In Engl.).
16. Dias C. J., Igreja R. A method of recursive images to obtain the potential, the electric field and capacitance in multi-layer interdigitated electrode (IDE) sensors // Sensors and Actuators A: Physical. 2017. Vol. 256. P. 95–106. DOI: 10.1016/j.sna.2017.01.021. (In Engl.).
17. Dizon A., Orazem M. E. On the impedance response of interdigitated electrodes // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 327. 135000. 13 p. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135000. (In Engl.).
18. Dizon A., Orazem M. E. On experimental determination of cell constants for interdigitated electrodes // Electrochimica Acta. 2020. Vol. 337. 135732. 12p. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135732. (In Engl.).
19. Kozlov A. G., Fadina E. A. Analysis of electrophysical processes in system of interdigitated microelectrodes used in microchannels // 2016 Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics). 2016. P. 1–5. DOI: 10.1109/Dynamics.2016.7819032. (In Engl.).

KOZLOV Aleksandr Gennadyevich, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of Radio Devices and Diagnostic Systems Department, Omsk State Technical University (OmSTU), Omsk.
 SPIN-code: 5602-8275
 AuthorID (RSCI): 28476
 ORCID: 0000-0003-3359-790X
 AuthorID (SCOPUS) 35616609300
 ResearcherID: A-5997-2014
 Correspondence address: agk252@mail.ru

FADINA Elena Aleksandrovna, Senior Lecturer of Radio Devices and Diagnostic Systems Department, OmSTU, Omsk.
 SPIN-code: 7360-5447
 AuthorID (RSCI): 685278
 ORCID: 0000-0001-9811-7511
 AuthorID (SCOPUS) 57193408354
 ResearcherID: HKW-4525-2023
 Correspondence address: fea1977@mail.ru

For citations

Kozlov A. G., Fadina E. A. Impedance of a flow-through measuring electrochemical cell with a system of planar interdigitated microelectrodes // Omsk Scientific Bulletin. 2024. No. 3 (191). P. 133–141. DOI: 10.25206/1813-8225-2024-191-133-141.

Received June 24, 2024.
 © A. G. Kozlov, E. A. Fadina