



УКРАЇНА

(19) UA (11) 45293 (13) A

(51) 6 G01R31/42, H01M4/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

1

2

(21) 2001128503

(22) 11 12 2001

(24) 15 03 2002

(46) 15 03 2002, Бюл. № 3, 2002 р.

(72) Редько Володимир Іванович, Хандецький Володимир Сергійович, Шембель Олена Мойсеївна, Новак Петро Якович

(73) ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО З ІНОЗЕМНИМИ ІНВЕСТИЦІЯМИ "ЕНЕР-1" ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОН ПОВЕР БАТТЕРІ С Р Л"

(57) 1 Спосіб вимірювання електричної іонної провідності твердих електролітів, у якому використовується комплекс контактних і безконтактних методів на основі використання гармонійно змінного електричного поля, що включає в себе нанесення на протилежні поверхні зразка контактних площадок однакової форми і площі, розташованих на одній осі, вимірювання частотної характеристики активного опору зразка між контактними електродами, дослідження градієнта частотної характеристики активного опору зразка, який відрізняється тим, що включає фіксацію межової частоти, на якій градієнт стає менше заданого порогу, проведення на цій частоті вимірів активного опору для декількох зразків даного матеріалу з різною товщиною, апроксимацію отриманих результатів лінійною залежністю, повторення вимірів різних за товщиною зразків на більш високій частоті, порівняння кутів нахилу апроксимуючих прямих, перехід на більш високу частоту, якщо апроксимуючі лінії не паралельні, перехід до безконтактних методів вимірювання, якщо нахил прямих не змінюється

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що при безконтактних вимірюваннях фіксують відстань між електродами і поверхнею твердого електроліту, на початковій частоті діапазону, де виконується умова паралельності апроксимуючих прямих, здійснюють виміри активного опору для зразків даного матеріалу з різною товщиною, визначають апроксимуючу залежність активної провідності від товщини зразків і її асимптоту при прямуванні товщини до нескінченності, уточнюють отримане значення асимптоти шляхом послідовного дискретного збільшення частоти і проведення серії вимірів різних товщин у кожній дискретній частотній точці, визначають за значенням асимптоти вели-

чину питомої електропровідності

3 Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що у випадку, коли задана точність визначення асимптоти не забезпечується при досягненні найвищої частоти діапазону, зменшують відстань між електродами і поверхнею зразка і повторюють ітераційний процес визначення асимптоти при збільшенні частоти

4 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що безконтактно на початковій частоті здійснюють вимірювання активної провідності зразка твердого електроліту фіксованої товщини при різних значеннях відстані від електродів до поверхні зразка, апроксимують отриману залежність провідності від відстані, визначають точку перетину апроксимуючої кривої із віссю ординат

5 Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що збільшують початкову частоту на заданий інтервал, повторюють виміри активної провідності при різних значеннях відстані від електродів до поверхні зразка, визначають другу точку перетину апроксимуючої кривої із віссю ординат, порівнюють значення ординат першої і другої точок, процес повторюють до досягнення заданої точності збігу, при цьому по ординаті останньої точки перетину визначають значення питомої електропровідності

6 Спосіб за пп. 1 - 5, який відрізняється тим, що отримані в пп. 2, 5 безконтактним способом значення питомої електричної провідності матеріалу усереднюють

7 Спосіб за пп. 2 - 5, який відрізняється тим, що для фіксації відстані між електродами і поверхнею твердого електроліту застосовують діелектричні прокладки із товщиною, що дорівнює відстані між електродами і поверхнею твердого електроліту

8 Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що матеріал прокладки повинен мати значення тангенса кута діелектричних втрат не вище 0,001 у робочому частотному діапазоні

9 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що порогове значення градієнта частотної характеристики активного опору складає величину, меншу 0,1% від його максимального значення в діапазоні, що передують межовій частоті

10 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що розмір інтервалу між межовою частотою і наступною частотною точкою робочого діапазону визначається відношенням градієнтів активного опору

(13) A

(11) 45293

(19) UA

двох послідовно розташованих інтервалів, що передують межовій частоті

11 Спосіб за п. 1, 2, який відрізняється тим, що форму електродів вибирають у вигляді кола, діаметр якого повинен не менше ніж в e раз ($e = 2,71$, основа натуральних логарифмів) перевищу-

вати максимальну товщину зразка, що використовується при вимірах на різній товщині

12 Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що мінімальна відстань між лінією, що обмежує площу електрода, і краєм зразка повинна бути не менше радіуса електрода

Винахід відноситься до галузі хімічних джерел струму з твердим електролітом, таких як літєві високоенергоємні хімічні джерела струму, а також паливні елементи

Працездатність хімічних джерел струму в значній мірі визначається властивостями твердих електролітів, зокрема, їхньою іонною провідністю

Вимір питомої іонної електричної провідності твердих електролітів на змінному струмі серйозно ускладнюється впливом контактної опору між твердими електродами, до яких підводиться змінний струм, і поверхневим шаром твердого електроліту

Особливо цей вплив виявляється у випадку дослідження твердих електролітів з малим значенням питомої іонної провідності

З метою виключення цього зависаючого фактора, пропонується комплекс мір, що включає в себе використання контактних і безконтактних способів, дослідження частотних характеристик активного опору матеріалу, проведення вимірів різних за товщиною зразків як для контактних так і для безконтактних електродів, зміна відстані між електродами і поверхнею матеріалу в разі безконтактного способу

Електропровідність твердих електролітів (як і електролітів рідинних) у більшості випадків вимірюється на змінному струмі контактним способом

При цьому внаслідок утворення подвійного електричного прошарку на межі контакту електроду з поверхнею твердого електроліту [16], опір між електродами має комплексний характер і описується сумою контактної (електродної) імпедансу й об'ємного опору електроліту [7]

Значення контактної (поляризаційної) опору залежить від якості контакту електрод-електроліт, від матеріалу електродів, складу електроліту. Тому вибір електродів і способу їх нанесення є основною методичною проблемою при вимірюванні провідності [1, 8, 12, 15]

З електричної точки зору електроди можна розділити на зворотні щодо іонів твердого електроліту і незворотні. Типові приклади зворотних електродів $\text{Na}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Ag}_4\text{RbJ}_5$. Електродний імпеданс при використанні таких систем включає імпеданс процесу зарядження подвійного електричного прошарку, імпеданс електрохімічної реакції. Ідеально поляризуємі (блоковані електроди), наприклад $\text{C}/\text{Ag}_4\text{PbJ}_5$, Pt/NaCl і т.п., цілком непроники для постійного струму і пропускають змінний струм тільки за рахунок зарядження подвійного електричного прошарку

У випадку розчинів електролітів імпеданс ідеально поляризуємі межі зводиться до частотно-

незалежної ємності подвійного прошарку. Тому ідеально поляризуємі електроди найбільш зручні для виміру опору електроліту, тому що в цьому випадку імпеданс ґратки не містить активного контактної опору, що залежить від частоти

Проте зарядження подвійного прошарку у твердих електролітах являє собою більш складний процес, ніж у розчинах. Зокрема, через участь у зарядженні дефектів жорсткої ґратки імпеданс подвійного прошарку практично ніколи не приводиться до частотно-незалежної ємності. При визначенні електропровідності твердих електролітів не можна априорі віддати перевагу зворотнім або незворотнім електродам

З конструктивної точки зору варто розрізняти рідинні і тверді електроди. При використанні рідинних електродів, наприклад $\text{Na}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Na} - \text{Hg}/\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, виникає проблема змочування твердого електроліту рідинним металом [13]. У цьому випадку доброго змочування вдається досягти лише попередньо нагріваючи комірку до $300 - 350^\circ \text{C}$

Інша проблема, яка пов'язана з рідинними контактами, - це хімічна взаємодія металу контакту з електролітом. Наприклад, при використанні електродів з амальгамованого срібла в контакт з Ag_4RbJ_5 відбувається руйнація твердого електроліту [8]

Крім цього, при роботі з рідинними контактами часто стикаються з труднощами конструкційного характеру, обумовленими складністю підведення струму до рідинних контактів, необхідністю герметизувати конструкцію і т.п.

Тверді електроди відрізняються способом їхнього нанесення. Найбільш прості - це притиски (механічні) контакти. Поверхня твердого тіла звичайно характеризується деякою шершавістю, і якщо метал і електроліт мають велику твердість, то контакт їх відбувається не більш, ніж у трьох точках. Але тому що реальний матеріал схильний до деформації, то ці точки сплющуються й утворюють невеличкі контактні площадки. При цьому площа опору залежить від зусилля притиску. Загальна площа контакту залишається невідомою. Тому реально задовільні результати з притискними контактами вдається одержати лише у тих випадках, коли один із матеріалів має достатню пластичність. Наприклад, при вимірах провідності поліалюмінату натрію, що має високу твердість, використовувалися електроди з м'якого індію [2]

Пластичні тверді електроліти Ag_3SJ і Ag_4RbJ_5 можуть бути припресовані до фольги зі срібла або платини. Проте надмірне підвищення тиску може впливати на провідність, по-перше, через дефор-

мацію кристалічної ґратки електроліту, по-друге, тому, що при великому тиску може відбуватися розкладання твердого електроліту або фазовий перехід. Наприклад, Ag_4RbJ_5 розкладається в кон-

$P, \text{кг/см}^2$	400	800	1200	1600
$\sigma, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	0,200	0,220	0,243	0,231

При використанні притискових електродів слід також звертати увагу на необхідність очищення їхньої поверхні і поверхні твердого електроліту від забруднень, плівок окислів, сульфідів і т.п., оскільки вони можуть привести до виключення з контакту значних ділянок контактної поверхні електродів.

У деяких роботах для поліпшення контакту при вимірах електропровідності застосовувалися електроди з дуже дрібно дисперсних порошків. При вимірах провідності Ag_3SJ використовувалися електроди з колоїдного срібла, у роботах по дослідженню провідності галогенідів лужних металів електроди виготовлялися з колоїдного графіту, виготовленого у вигляді пасти з водою (аквадаг) або спиртом (алкогольдаг) [1,8,9,13]. Французькі автори [4,5,11] відмовилися від застосування колоїдного графіту внаслідок того, що опір цих контактів з часом змінювався.

Використовуються і так звані пористі електроди, що являють собою спресовану суміш порошків твердого металу й електроліту, наприклад, $\text{Ag} + \text{Ag}_4\text{RbJ}_5$ [10]. Дані про ефективність таких контактів суперечливі. За даними роботи [10] електроди з порошку $\text{Ag} + \text{Ag}_4\text{RbJ}_5$ при частоті 800 Гц і 25°C приводять до заниження провідності більш, ніж у 2 рази ($0,096$ замість $0,243 \text{ ом}^{-1} \text{см}^{-1}$).

Достатньо широке застосування отримав метод нанесення металевих контактів вакуумним напилюванням срібла, платини, золота або графіту. Такі контакти застосовуються як для вимірів із звичайними іонними кристалами (Pb/NaCl , KCl [4, 5, 11]), так і з твердими електролітами ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{pAl}_2\text{O}_3$ [15]). У деяких роботах їх використання не призвело до позитивних результатів [10]. Причина цього криється, очевидно, у недостатньому очищенні поверхні твердого електроліту.

Ретельне очищення поверхні перед напилюванням є одним із найважливіших умов одержання доброго зчеплення (адгезії) металевих плівок з

основою. Для подібного очищення застосовують обробку хімічними реагентами (наприклад, розчинами лугів, сумішшю $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, плавиковою кислотою і т.п.). Але стосовно до твердих електролітів цей шлях пов'язаний із небезпекою зміни складу поверхневого прошарку. Полірування й обробка поверхні органічними розчинниками (наприклад, спиртом) не дає повного очищення, тому що після її на електродах, напилених у вакуумі спостерігається значний розбіг значень контактної опору. У роботі [15] для очищення поверхні поліалюмінатної кераміки перед нанесенням срібла і золота застосовувалося іонне бомбардування у тлічному розряді. Розряд проводився при низьких потенціалах і залишковому тиску кисню 10^{-3} ммрт.ст. Бомбардування веде до руйнації вуглеводів і утворення вуглекислого газу, що виводиться при наступному вакуумуванні.

такти зі сріблом при великому тиску. Це розкладання стало, зокрема, причиною описаного в [10] зниження провідності з підвищенням тиску.

2000	2400	4000	5600
0,217	0,211	0,199	0,189

Вимірювання електропровідності твердих електролітів контактним способом ускладнюється утворенням в приелектродній ділянці електроліту подвійного електричного прошарку. Активний опір цього прошарку (контактний опір) R_c послідовно з'єднується з активним об'ємним опором електроліту R_v , при цьому опір R_m , що вимірюється, дорівнює [7,16]

$$R_m = R_c + R_v, \quad (1)$$

Опір R_c у загальному випадку залежить від частоти, площі поверхні контакту електрод-електроліт, стану цієї поверхні і т.п. Тому рівняння (1) можна переписати у вигляді

$$R_m = \rho \frac{T}{S} + \frac{2\theta}{S}, \quad (2)$$

де ρ - питомий опір електроліту, θ - ефективний опір одиниці поверхні контакту електрод-електроліт, T, S - товщина електроліту і площа електроду відповідно.

Необхідно мати на увазі, що при використанні самих надійних контактів вимірювання опору при постійній частоті в принципі не можуть привести до вірних результатів, якщо не відома поправка на поляризаційний опір. При наявності добре відтворених контактів метал-електроліт можна вести вимірювання використовуючи декілька зразків різної товщини. При цьому, відповідно до рівняння (2)

$$SR_m = 2\theta + \rho T, \quad (3)$$

тобто залежність SR_m від товщини T є прямою з нахилом, що дорівнює ρ . Такий спосіб застосовано при вимірюванні провідності Ag_4RbJ_5 [6].

Значення θ практично завжди зменшується з збільшенням частоти [9, 13, 14]. Тому при достатньо великих частотах перемінного струму, другим членом рівняння (2) можна знехатити і вважати, що вимірюється опір

$$R_m = \frac{T}{\sigma S}, \quad (4)$$

де $\sigma = \frac{1}{\rho}$ - питома електрична провідність твердого електроліту.

Ознакою придатності співвідношення (4) є незалежність вимірюваного опору від частоти.

Вирішення зазначеної задачі ускладнюється тим, що, в складним чином залежить від частоти. Тому для одержання надійних результатів необхідно проводити виміри в широкому діапазоні частот [13]. Наприклад, для комірки $\text{Ag}/\text{Na}_2\text{OMgO}/10\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ навіть на частоті 2 МГц опір, що вимі-

рюється, усе ще помітно перевищує об'ємний опір електроліту

В патентах розглянуті різноманітні аспекти розташування електродів при контактних вимірах. У патенті JP3020688B2 51339331A (Mar 15, 2000) прошарки з платини утворені на поверхні електродів із металокераміки. Електроди розташовані на поверхні твердого електроліту, що проводить іони кисню. У патенті JP3032349B2 5080023A (Apr 24, 2000) розглянута система з опорного і детектуючого електродів, розташованих на шарі твердого електроліту, при цьому для електрода, що детектує, використовують метал платинової групи. У патенті DE19726453 A1 розглянуто електрохімічний перетворювач, що має вимірювальний, опорний і допоміжний електроди, занурені в електроліт. В Japan Patent JP3011914B2 10185870A від Feb 21, 2000 електроди перетворювача розташовані на одній осі, точно перший напроти другого, знаходяться в електричному контакті з контролюваною речовиною. Це приводить до того, що відстань між контактами, нанесеними на протилежні поверхні зразка, мінімальна, відповідно різниця потенціалів і електрохімічна реакція зведені до мінімуму.

Загальним недоліком розглянутих вище патентів є вплив контактного опору на загальний опір перетворювача, що вимірюється. При цьому визначення об'ємного опору електроліту неможливо здійснити без значних похибок.

Нанесення контактів за допомогою електропровідної вуглецевої пасти описане в патенті JP30240394B2 6109693A (Mar 21, 2000) і в статті [20]. Ми досліджували можливість використання вуглецевої пасти для нанесення контактів на поверхню твердих електролітів. При цьому однорідність контактів виявилася незадовільною, а розміри опорів між точками контактних площадок, а також, площиною контактного електроду і струмовиводом у ряді випадків відрізняються від нульових.

Вимір активного опору зразка з використанням ємнісного ланцюга, що включається в коливальний контур, запропоновано в патенті FR2762802A1 (Mar 03, 2000). Використання частотних характеристик при визначенні властивостей матеріалів описано в патентах DE19915017A1 (May 11, 2000), JP 2836097B2 2293657A (Dec 14, 1998), статтях [9, 13, 14, 18].

При цьому найбільш близьким по технічній суті до запропонованого винаходу є патент США US5859537A (Jun 12, 1999), у якому досліджується імпеданс первинного перетворювача, що містить два контактних електроди, у залежності від частоти змінного струму. Перетворювач формує розходження в спектрах електрохімічних імпедансів аналізованих речовин. Між металевою підкладкою структури, що служить робочим електродом і проти електродом (електродом порівняння) прикладають невеликий електричний потенціал, вимірюють результуючий струм, аналоговий сигнал, що характеризує вимірюваний струм, перетворюють у сигнал імпедансу.

До недоліків способу, що використовує аналіз тільки частотної характеристики відноситься наступне

Опір R_m , що вимірюється, як уже згадувалося вище, у відповідності з виразом (1) є сумою контактного опору r_c , що зменшується з частотою, і об'ємного опору електроліту R_v . Контактний опір дуже складним чином залежить від частоти, особливо для твердих електролітів. І визначити частоту, на якій $R_c = 0$, по одній лише частотній залежності нелегко. Крім того, значення опору самого електроліту R_v що вимірюється на змінному струмі теж може змінюватись з частотою. Особливо це характерно для гетерогенних матеріалів, що мають у своєму об'ємі багато меж поділу. Визначений внесок тут вносять також різноманітні механізми поляризації, наприклад, дипольна, дипольно-сігментальна або дипольно-групової поляризації, що мають час релаксації $10^{-6} - 10^{-13}$ с, або структурна поляризація з часом релаксації $10^{-3} - 10^{-8}$ с [17]. Частотна характеристика може взагалі не мати горизонтальної ділянки, що відповідає $R_c = 0$, тому що, незважаючи на рівність нулю, r_c може змінюватись з частотою значення об'ємного опору електроліту R_v . Таким чином, результати виміру R_v , що базуються на аналізі тільки лише частотної характеристики, мають невисоку достовірність.

Перейдемо до використання безконтактних первинних перетворювачів.

Застосування безконтактних, в електричному розумінні, електродів як окремо, так і в комбінації з контактними електродами розглядаємо у наступних патентах.

У патенті DE 19842735A1 (Mar 23, 2000), розглянута двовимірна планарна структура. Електроди розташовані на основі із кераміки і мають скляну ізоляцію. У патенті JP 3016290 B2 5099882A (Mar 06, 2000), поверхню електроду покривають плівкою винілхлоридної смоли. Такий електрод використовують у якості робочого електроду в парі із срібним електродом, що використовується для порівняння. У патенті DE19837515A1 (Feb 24, 2000) розглянута конструкція електрохімічного вимірювального первинного перетворювача. Він містить насосну комірку із твердим електролітом, першим і другим електродами, а також сенсорну комірку із другим твердим електролітом, третім і четвертим електродами. Між першим і другим електродами і відповідним твердим електролітом розташований електричне ізолюючий прошарок. Розглядається варіант поширення цього прошарку і на третій електрод. У патенті DE19833331A1 (Feb 10, 2000) розглянуто перетворювач, що містить два паралельно розташованих електроди, залучений до них кабель і вимірювальний прилад, до того ж вимір вологості матеріалу забезпечується без електричного контакту електродів із поверхнею матеріалу, для чого обидва електроди покриті ізолюючими прошарками. У патенті DE19830205A1 (Jun 13, 2001), розглянута електрохімічна вимірювальна комірка, що містить електроди й електролітичну камеру з електролітом, відділеним мембраною із силікону. У заявці ФРН №4316003 (Nov 17, 1994), розглянута структура типу польового транзистора ISFET, призначена для застосування в струминних хімічних системах. Містить металеві електроди й ізолятор на ділянці стику зі струминним середовищем. У статті [19]

розглянуте використання в електрохімії електродів із чистої ртуті, що знаходиться в короткій діалізній трубці з дуже тонкими стінками

Загальним недоліком розглянутих вище патентів є те, що ізолюючі прокладки і прошарки використовуються тільки по прямому застосуванню - для виключення електричного контакту між електродами і поверхнею електроліту. При цьому не розглядається попоження, що результати вимірів властивостей електролітів будуть залежати від геометричних і електричних властивостей прокладок, а також частоти поля перетворювача.

Об'єктом даного винаходу є спосіб вимірювання електричної іонної провідності твердих електролітів.

Задачею винаходу є збільшення достовірності результатів виміру питомої електричної провідності за рахунок виключення впливу контактних явищ, які виникають між електродами, що підводять струм, і поверхневим шаром твердого електроліту.

Ця задача досягається заявленим способом. Запропонований спосіб включає наступні основні заходи, що складаються з ряду операцій.

Перший захід полягає в використанні комплексу контактних і безконтактних методів на основі застосування первинних перетворювачів з гармонійно змінним електричним полем, і містить у собі дослідження градієнту частотної характеристики активного опору твердого електроліту контактним способом,

фіксацію межової частоти, на якій градієнт стає менше заданого порогу,

проведення на цій частоті вимірів активного опору для декількох зразків даного матеріалу з різною товщиною, апроксимацію отриманих результатів лінійною залежністю,

повторення вимірів різних за товщиною зразків на більш високій частоті,

порівняння кутів нахилу апроксимуючих прямих, отриманих на різних частотах,

перехід на ще більш високу частоту, якщо апроксимуючі лінії не паралельні,

перехід до безконтактних способів вимірювання, якщо нахил прямих не змінюється.

Другий захід полягає у тому, що при безконтактних вимірюваннях

фіксують відстань між електродами і поверхнею твердого електроліту,

на початковій частоті діапазону, де виконується умова паралельності апроксимуючих прямих, здійснюють виміри активного опору для зразків даного матеріалу з різною товщиною,

визначають апроксимуючу залежність активної провідності від товщини шару досліджуваного електроліту і її асимптоту при прямуванні товщини до нескінченності,

уточнюють отримане значення асимптоти шляхом послідовного дискретного збільшення частоти і проведення серії вимірів на різних товщинах у кожній дискретній частотній точці,

визначають за значенням асимптоти величину питомої електропровідності,

якщо задана точність не забезпечується при досягненні найвищої частоти діапазону, зменшують відстань між електродами і поверхнею зразку і повторюють ітераційний процес визначення асим-

птоти при збільшенні частоти.

Третій захід полягає у тому, що при безконтактних вимірюваннях

на початковій частоті здійснюють вимірювання активної провідності зразка твердого електроліту фіксованої товщини при різних значеннях відстані від електродів до поверхні зразка,

апроксимують отриману залежність провідності від відстані,

визначають точку перетину апроксимуючої кривої із віссю ординат,

збільшують початкову частоту на заданий інтервал,

повторюють вимірювання активної провідності при різних значеннях відстані від електродів до поверхні зразка,

визначають другу точку перетину апроксимуючої кривої із віссю ординат,

порівнюють значення ординат першої і другої точок,

процес повторюють до досягнення заданої точності збігу,

по ординаті останньої точки перетину визначають значення питомої електропровідності.

При цьому слід зазначити важливу перевагу запропонованого в цьому винаході способу: процеси безконтактного визначення питомої електропровідності при зміні як товщини зразків твердого електроліту так і відстані від електродів до поверхні зразка, що здійснюються у різноманітних точках частотного діапазону, не потребують вимірювання діелектричної проникності електроліту і її дисперсії в досліджуваному частотному діапазоні.

При цьому отримані безконтактним способом з використанням другого і третього заходів значення питомої електричної провідності матеріалу усереднюють.

Запропонований спосіб вимірювання використовує комплексно контактний і безконтактний методи і пояснюється наступними фігурами.

Фіг 1(а, б) Залежності безконтактного опору зразка твердого електроліту на основі оксидних сполук Li, S і В від частоти змінного струму із контактами з індій - галієвої амальгами. Діаметр контактної площадки $D = 10\text{мм}$ тут 1а - гомогенний взірець, 1б - гетерогенний пресований взірець.

Фіг 2 Зміна градієнту $\Delta R_m / \Delta f$ частотної характеристики активного опору зразка твердого гомогенного електроліту, розрахованого по кривій фіг 1а, в залежності від частоти.

Фіг 3 Результати вимірів активного опору зразків твердого електроліту різної товщини. Контакти з індій-галієвої амальгами. Діаметр контактної площадки $D=10\text{мм}$.

Фіг 4 Схема структури матеріалу, що заповнює конденсатор при безконтактних вимірах: d_1 - товщина діелектричної прокладки, d_2 - товщина шару твердого електроліту, ϵ_1 і ϵ_2 їх комплексні діелектричні проникності.

Фіг 5 Залежності середньої питомої електропровідності шаруватого матеріалу $\sigma_{\text{ср}}$ (фіг 4), що заповнює конденсатор, від товщини шару твердого електроліту d_2 при різних значеннях діелектричної проникності електроліту ϵ_2 . $d_1 = 0,1\text{мм}$, $f = 10\text{МГц}$, $\sigma = 10^{-3}\text{См/м}$.

Фіг 6 Залежності середньої питомої електро-

провідності шаруватого матеріалу amid (фіг 4), що заповнює конденсатор, від товщини шару твердого електроліту d_2 при різних значеннях частоти поля f $\sigma = 10^{-2}$ См/м, $d_1 = 0,1$ мм

Фіг 7 Залежність amid шаруватого матеріалу (фіг 4), що заповнює конденсатор, від товщини d_2 при різних значеннях товщини діелектричної прокладки d_1 $\sigma = 10^{-2}$ См/м, $f = 10$ МГц

Фіг 8 Залежність σ_{mid} шаруватого матеріалу (фіг 4), що заповнює конденсатор, від товщини діелектричної прокладки d_1 при різних значеннях діелектричної проникності ϵ_2 електроліту $d_2 = 1$ мм, $f = 10$ МГц, $\sigma = 10^{-3}$ См/м

Фіг 9 Залежність amid шаруватого матеріалу (фіг 4), що заповнює конденсатор, від товщини діелектричної прокладки d_1 для різних значень частоти поля f $\sigma = 10^{-2}$ См/м, $d_2 = 1$ мм

Фіг 10(а, б) Результати вимірів безконтактними методами

а - при зміні товщини зразків d_2 , б - при зміні відстані між електродами і поверхнею зразка d_1

Фіг 11 Залежність ємності безконтактного перетворювача з твердим електролітом на основі оксидних сполук Li, S і В від частоти поля f для однорідного зразка і гетерогенного пресованого зразка

Використання контактних перетворювачів у межах цього способу містить формування плоских паралельних граней зразка, нанесення на них контактних площадок, розміщених на одній осі. Це призводить до того, що відстань між контактами, які нанесені на протилежні поверхні зразка, мінімальна, відповідно, різниця потенціалів між контактами зведена до мінімуму.

Для запобігання зазначених недоліків при проведенні вимірювань із використанням контактних електродів використовували експериментальні підходи, що дозволили

забезпечити однорідність контактів між поверхнею твердого електроліту й електродами,

зменшити до нуля розмір опору між сусідніми точками контактних площадок,

зменшити до нуля опір між точками контактних площадок контактної електроду і струмовідводу.

Для нанесення контактних площадок нами використовувалась індій-галієва амальгама. Нанесення контактів здійснювалося шляхом втирання амальгами опів'яною паличкою при кімнатній температурі. При цьому утворюються контактні площадки з дуже доброю адгезією до поверхні твердого електроліту. Спеціального очищення поверхні до нанесення контактів не потрібно. Вимірювання опору в межах контактної площадки підтвердило високу однорідність контактів (між будь-якими двома точками контактних площадок опір дорівнює нулю). Латунний, злегка підпружений електрод - струмовід, виконаний у вигляді циліндра, контактує своїм торцем із контактною площиною. Амальгама при кімнатній температурі знаходиться в гелеобразному вигляді, - вона обвиває латунний електрод, забезпечуючи надійний електричний контакт і нульовий опір контакту між латунним електродом-струмовідом і площиною.

Вимірювання активного опору зразка між контактами на змінному струмі здійснювалося за допомогою вимірювачів добротності (куметрів) у діа-

пазоні частот від 50 Гц до 35 МГц. Частотна характеристика активного опору являє собою гладку криву експоненційного типу (див. приклад 1). Градієнт характеристики обчислюємо як $g = \Delta R_m / \Delta f$ де ΔR_m - зміна опору,

що вимірюється, Δf - зміна частоти. Зміна градієнту частотної характеристики активного опору для кривої фіг 1а,б, показана на фіг 2. Розглянемо ще раз рівняння (3)

$$SR_m = \rho T + 2\theta,$$

Площа контактної площадки S відома. Ця залежність R_m від T являє собою рівняння прямої, де значення 2θ дорівнює ординаті перетинання цієї прямої із віссю ординат, а питомий опір ρ визначає нахил прямої і обчислюється як тангенс кута нахилу. Експериментальні точки залежності R_m від T апроксимуються прямою лінією з використанням методу найменших квадратів.

Якщо вимірювання R_m для зразків різної товщини здійснювати на межевій частоті, де градієнт зміни R_m від частоти f стає менше заданого порога, то теоретично пряма лінія залежності R_m від T повинна проходити через початок координат. При цьому досягається максимальна точність визначення кута нахилу цієї лінії. Практично, внаслідок достатньо складної структури подвійного електричного прошарку в контактній зоні твердого електроліту, наявності щільно сконцентрованого і дифузно розповсюдженого зарядів, залежність R_m від товщини T на межевій частоті не завжди проходить через початок координат. Крім того, виміри зразків даного матеріалу різної провідності часто дають неоднакові значення питомої електричної провідності внаслідок відхилення параметрів технологічного процесу їх виготовлення від нормативних, неможливості забезпечення однакових властивостей тонких і товстих зразків, наявності помилок вимірювання. Тому, практично, точки залежності R_m від T не лежать на одній прямій, а розкидані в деякому діапазоні. Для побудовання апроксимуючої прямої необхідно використовувати метод найменших квадратів.

Повторення вимірів різних за товщиною зразків на більш високій частоті і побудовання за результатами вимірів другої апроксимуючої прямої дозволяє порівняти кути нахилів цих прямих. Якщо перша і друга апроксимуючі лінії паралельними, то це є достатньо надійною ознакою, що питома електрична провідність в діапазоні вище межевої частоти не залежить від частоти. Якщо умова паралельності першої та другої апроксимуючих ліній не витримується, то треба ще підвищити частоту і повторити вимірювання різних за товщиною зразків. Цей процес необхідно повторювати, доки діапазон, де питома електропровідність не залежить від частоти, не буде знайдено.

Зарядження подвійного електричного шару для ідеально поляризуємих електродів пов'язане з адсорбцією чи десорбцією носіїв заряду на поверхні металу, а ці процеси потребують переміщення зарядів з внутрішніх шарів твердого електроліту до межі фаз. Таким чином можна виділити дві зони простору поблизу електрода: тонку (товщиною порядку йонного діаметра) зону щільного подвійного шару і значно більш широкую зону, в якій відбува-

ється переміщення носіїв заряду [21]

Різні механізми формування об'ємного заряду в твердому електроліті під впливом контактних явищ існують при використанні обернених електродів у випадках, коли електрод є оберненим відносно основних носіїв, неосновних носіїв, інших іонів, розчинених в твердому електроліті. В загальний опір комірки з твердим електролітом поруч з об'ємним опором може вносити внесок і опір переносу заряду. Цей внесок залежить від складу твердого електроліту, температури [21]

Усе це ілюструє наскільки складним є вплив контактних явищ на інтенсивність руху іонів в електричному полі, який характеризує власну електропровідність твердого електроліту

Тому у ряді випадків котангенс кута нахилу апроксимуючої прямої залежності R_m від товщини T визначається ефективним значенням питомої електропровідності. Він не може служити кількісною характеристикою власної питомої електричної провідності твердого електроліту. Тому у зазначених вище випадках контактні способи не дозволяють вимірювати питому електричну провідність електролітів. Але, як показано нижче, вони є корисними і використовуються нами для визначення діапазону, де питома електрична провідність електроліту не залежить від частоти,

У той же час загальноприйнятим в фізиці твердих електролітів є положення, що кінетика формування об'ємного заряду, виникаючого під впливом контактних явищ позначається на результатах вимірювань тільки на дуже високих частотах. Так, для ідеально-поляризуємих електродів та уніполярного електроліту діапазон цих частот визначається порушенням співвідношення

$$(f\varepsilon_0\varepsilon/2\sigma)^2 \leq 10^{-2} \quad (5)$$

для електродів, які містять два типи носіїв заряду, порушенням співвідношення [22]

$$\omega\tau_\alpha \leq 0,3, \quad (6)$$

де $\tau_\alpha = \varepsilon\varepsilon_0/4\pi\sigma$

У нашому випадку, приймаючи за результатами експериментальних досліджень $\varepsilon = 4$, а $\sigma = 5 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$, одержимо у відповідності з (5), що $f \geq 28,2 \text{ МГц}$, а у відповідності з (6), що $f \geq 84,6 \text{ МГц}$

Таким чином, можна вважати, що вплив факторів, які спотворюють власне значення питомої електричної провідності твердого електроліту, не залежить від частоти до 30 МГц , і результати вимірювань різної товщини можуть бути використані для визначення частотного діапазону, де питома електропровідність електроліту не залежить від частоти

Експериментальні результати вимірювань зразків різної товщини, проведених на двох частотах, наведені в прикладі 2

При виконанні умови паралельності ліній, апроксимуючих контактні різнотовщинні виміри на різних частотах, здійснюється перехід до безконтактних методів вимірювання

Розглянемо безконтактний перетворювач у ви-

гляді плоского паралельного конденсатора, у якого між пластинами на границях взірця розташовані діелектричні прокладки, чи просто повтряний прошарок, як частковий випадок

Середовище між обкладками конденсатора уявимо у вигляді трьох шарів з плоскими паралельними межами розділу, як це показано на фіг. 4. Електричне поле конденсатора направлено зверху до низу і пронизує усі три шари, які, таким чином, є включеними послідовно. Шари товщиною d_1, d_2

діелектричними прокладками між електродами конденсатора і поверхнею протилежних граней твердого електроліту, шар товщиною d_2 є зразком твердого електроліту. Комплексні діелектричні проникності шарів позначені відповідно як $\varepsilon_1, \varepsilon_2$

При послідовному вмиканні шарів середня діелектрична проникність ε під визначається таким чином [17]

$$\frac{1}{\varepsilon_{mid}} = \frac{v_1}{\varepsilon_1} + \frac{v_2}{\varepsilon_2}, \quad \text{чи} \quad \varepsilon_{mid} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{v_1 \varepsilon_2 + v_2 \varepsilon_1}, \quad (7)$$

де

$$v_2 = \frac{d_2}{2d_1 + d_2} \quad v_1 = \frac{2d_1}{2d_1 + d_2}$$

Комплексна діелектрична проникність

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (8)$$

де ε' - власне діелектрична проникність, ε'' - коефіцієнт утрат,

Розділимо у комплексному зображенні (7) дійсну і мниму частини відповідно до (8). Дістанемо

$$\varepsilon'_{mid} = \frac{1}{A} (2d_1 + d_2) [2d_1 \varepsilon_1 (\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''^2) + d_2 \varepsilon_2 (\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2)], \quad (9)$$

$$\varepsilon''_{mid} = \frac{1}{A} (2d_1 + d_2) [2d_1 \varepsilon_1' (\varepsilon_2'^2 + \varepsilon_2''^2) + d_2 \varepsilon_2' (\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_1''^2)], \quad (10)$$

$$A = (2d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1)^2 + (2d_1 \varepsilon_2' + d_2 \varepsilon_1')^2 \quad (11)$$

Позначимо

$$\varepsilon' = \varepsilon,$$

Уявимо

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \quad (12)$$

де ω - частота, σ - питома електрична провідність, ε_0 - абсолютна діелектрична проникність

Прийmemo, що розмір тангенса кута втрат матеріалу діелектричної

прокладки $\text{tg} \alpha = \varepsilon''/\varepsilon'$ (не перевищує 10^{-3})

Це означає, що прокладка виконана з доброго діелектрика і значенням

ε'' у формулах (7) - (9) можна зневажити. Тоді з формул (7) - (10)

дістанемо

$$\sigma_{mid} = \frac{\sigma \varepsilon_1^2 d_2 (2d_1 + d_2)}{(2d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1)^2 + 4d_1^2 \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon_0^2}},$$

$$\varepsilon_{mid} = \frac{(2d_1 + d_2) \left[2d_1 \varepsilon_1 (\varepsilon_2^2 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon_0}) + d_2 \varepsilon_1^2 \varepsilon_2 \right]}{(2d_1 \varepsilon_1 + d_2 \varepsilon_1)^2 + 4d_1^2 \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon_0^2}}$$

Значення α_{mid} і σ_{mid} обчислюють за вимірними величинами активного опору або активної провідності і ємності конденсатора з урахуванням площі електродів і відстані між ними. Знаючи діелектричну проникність матеріалу прокладки ε_1 (за довідковими даними, або виміривши це значення в робочому частотному діапазоні), товщини d_1 і d_2 , значення частоти - ω , можна із системи рівнянь (13), (14) визначити σ і ε_2 . Проте, на цьому шляху зустрічаються такі труднощі:

по-перше, рішення системи (11)-(12) щодо σ і ε_2 є достатньо складним, а кінцева формула є громіздкою;

по-друге, вимір ємності конденсатора з твердим електролітом на частотах порядку десятків МГц характеризується значними похибками, пов'язаними з паразитними ємностями конструкції конденсатора, індуктивністю проводів, що підводять, їхнім розташуванням друг відносно друга і відносно металевих поверхонь приладу (див. приклад 7).

Вимір величини активного опору здійснюється зі значно меншими похибками. Тому доцільно користуватися одним рівнянням (13), замість системи (13) - (14).

Процедура визначення значення σ при використанні зразків твердого електроліту з різною товщиною d_2 (при фіксованому значенні d_1) докладно описана в прикладі 3. На фіг. 5 показані залежності α_{mid} від d_2 при різних розмірах ε_2 . Ці залежності є гладкими монотонними функціями. Усі вони незалежно від значення ε_2 при збільшенні товщини зразка d_2 асимптотично прямують до значення σ . Таким чином, асимптотою цих кривих є пряма, паралельна вісі абсцис із значенням ординати, рівним питомій електричній провідності твердого електроліту σ .

Практично, не завжди є можливість створення зразків твердих електролітів із товщиною до 10 мм, у ряді випадків приходится обмежуватися набором зразків із меншою товщиною. При цьому значення асимптоти при товщині електроліту $d_2 \rightarrow \infty$ утворюється з використанням апроксимації експериментальних точок точніше, якщо зі збільшенням d_2 крутизна кривої в межах порівняно малих товщин зразків вище. У цьому зв'язку в прикладі 3 розглянуто фіг. 5 із графіками залежності σ_{mid} від товщини d_2 при різних значеннях частоти поля перетворювача.

Таким чином, пропонується процедура проведення різновисинних вимірів на ряді дискретних частот, при цьому на кожній частоті фіксується значення асимптоти експериментальних точок, - ці асимптоти потім порівнюються. Процес продовжується до одержання прийнятної точності збігу значень асимптот.

Проте, якщо діапазон товщини зразків твердих електролітів невеликий, прийнятна точність збігу асимптот може бути не отримана і при досягненні максимальної частоти робочого діапазону. У цьому випадку пропонується зменшити відстань між електродами і поверхнею зрізця твердого елект-

роліту (або товщину діелектричної прокладки між ними) і повторити процес вимірів на різних товщинних у кожній дискретній частотній точці до одержання необхідної точності збігу асимптот. Цей процес ілюстровано фіг. 7, розглянутим у прикладі 3.

У якості іншого заходу визначення питомої електропровідності твердого електроліту безконтактним способом пропонується використовувати зрізця фіксованої товщини, а виміри активної провідності твердого електроліту проводити при різних значеннях відстані від електродів до поверхні зразка (або при різних значеннях товщини діелектричної прокладки).

Розрахунок кривих α_{mid} від величини d_1 при різних довільно заданих значеннях ε_2 , проведений на підставі (13), розглянуто у прикладі 4. Відповідні криві показані на фіг. 8. Аналіз поданих кривих показує, що всі криві при зменшенні товщини ізолюючих прокладок прямують до одного значення і при $d_1 \rightarrow 0$ перетинають вісь ординат у точці $\sigma_{mid} = \sigma$, де σ - питома електрична провідність твердого електроліту.

Проте, як впливає з поданих на фіг. 8 графіків, криві перетинають вісь ординат під різними кутами. При збільшенні провідності електроліту згідно виразу (13) кут нахилу до осі ординат зменшується. Це добре видно з зіставлення середньої кривої на фіг. 8 і нижньої кривої на фіг. 9 (див. приклад 4). Криві на фіг. 8 отримані для електроліту з $\sigma = 10^3 \text{ См/м}$ при $f = 10 \text{ МГц}$, а на фіг. 9 - з $\sigma = 10^2 \text{ См/м}$, при $\varepsilon_2 = 4$. При цьому збільшення частоти, як впливає з фіг. 9, збільшує кут перетину апроксимуючої кривої із віссю ординат. Це приводить до підвищення точності визначення точки перетину. Відповідно, у даному винаході пропонується серію вимірів при різних відстанях від електродів до поверхні зразка повторити на більш високих частотах до досягнення заданої точності збігу значень ординат точок перетину.

Проаналізуємо криві, подані на фіг. 5 і 8. Значення діелектричної проникності твердого електроліту, як правило, невідомо заздалегідь. Проте, як очевидно з малюнків, його і не потрібно знати. Це обумовлено тим, що незалежно від значення ε_2 криві, отримані при різних значеннях d_2 , прямують до однієї і той же асимптоти. У той же час усі криві, отримані при зміні d_1 , перетинають вісь ординат в одній точці. Це ще раз підкреслює практичність запропонованого способу. Для визначення σ електроліту достатньо знати тільки геометричні параметри конденсатора і шарів, що його заповнюють.

Крім того, зміну товщини повітряного зазору d_1 можна автоматизувати. При цьому спосіб визначення σ , оснований на зміні d_1 буде характеризуватися експресністю.

Експериментальні результати безконтактних вимірювань наведені у прикладі 5 і показані на фіг. 10 а, б.

Отримані описаними вище двома безконтактними способами значення питомої електричної провідності твердого електроліту усереднюють.

Дослідження добротності Q конденсатора при безконтактних вимірах провідності твердих електролітів показали, що для того, щоб добротність діелектричної прокладки не впливала на результа-

ти вимірів, вона повинна бути як мінімум у 5 - 6 разів вище добротності твердого електроліту. Цим вимогам у якості нижньої межі задовольняє значення тангенса кута діелектричних втрат, $\operatorname{tg} \delta = 1/Q = 0,001$.

Експериментальне отримані значення добротності Q_0 вимірювального контуру куметра без зразка і значення добротності Q_1 коли в конденсаторі контуру знаходяться зразки спочатку гомогенного, а потім гетерогенного пресованого електроліту, ізольовані від електродів конденсатора діелектричною прокладкою, приведені в таблиці прикладу 6. Як очевидно з цієї таблиці, на ряді частот добротність Q_1 близька до значення 200, а в діапазоні $f = 15 - 35$ МГц для гомогенного скла перевищує це значення. Тому умова, щоб межове значення добротності діелектричної прокладки дорівнювало 1000 є практично обґрунтованою. В іншому разі добротність прокладки буде суттєво впливати на добротність Q_1 , що приведе до зниження визначеного за результатами вимірів активного опору електроліту. При дотриманні указаної вище умови можна вважати, що прокладка не впливає на результати вимірів електропровідності твердих електролітів.

Зазначеним вимогам відповідають такі діелектрики, наприклад, як поліетилен і фторопласт, які також не мають дисперсії діелектричної проникності в широкому діапазоні частот.

Для фіксації межової частоти, на якій починаються виміри, межове значення градієнту активного опору повинно складати 0,1% від його максимального значення в діапазоні, що передує межовій частоті. Застосування цієї ознаки запропонованого способу розглянуто в прикладі 1.

Величина інтервалу між межевою і наступною частотою Δf_{i+1} визначається, виходячи із ширини попереднього інтервалу Δf_i і обернено пропорційний значенню градієнту $g_i = \Delta R_m / \Delta f_i$ обчисленого на цьому інтервалі. Тут ΔR_m - зміна опору, що вимірюється на попередньому інтервалі, Δf_i - ширина попереднього інтервалу. Величина $\Delta f_{i+1} = \Delta f_i \cdot g_i / g_{i+1}$.

Якщо градієнти g^i і g_j однакові, то $\Delta f_{i+1} = \Delta f_i$.

Форму електродів як при контактних, так і при безконтактних вимірах вибирають у вигляді кола. Прямі і гострі кути електродів концентрують електричне поле. Напруженість поля поблизу таких кутів різко збільшується, умова однорідності поля порушується.

Відомо, що, чим більшою є площа електродів плоского паралельного конденсатора і чим ближче його електроди розташовані один до одного, тим більш однорідним є поле конденсатора, тим менше поле розсіювання. Сприяє цьому так само і розміщення діелектрика між пластинами, діелектрик із проникністю ϵ як би втягує силові лінії електричного поля в простір між пластинами. Розглянемо випадок, коли в якості діелектричних прокладок використовується фторопласт 4 із $\epsilon = 2,2$,

що, як правило, менше, ніж ϵ твердого електроліту. При цьому мінімальною є вимога, щоб діаметр електродів хоча б в 6 раз (де $e = 2,71$, основа натуральних логарифмів) перевищував максимальну товщину зразка. У цьому випадку, як нами знайдено у попередніх дослідженнях з похибкою не більше 5%, при ϵ електроліту не менше чоти-

рьох, 96% енергії електростатичного поля конденсатора зосереджено між його обкладками. Ступінь розсіювання енергії поля конденсатора збільшується з ростом частоти. Діаметр електродів наших конденсаторів 10 - 15 мм, що складає не більш ніж 0,5% від довжини електромагнітної хвилі λ на частоті 100 МГц. У цих умовах розсіювання поля конденсатора через його хвильовий характер збільшується на 1 - 2%. Таким чином, можна вважати, що при виконанні зазначених умов, на частотах до 100 МГц практично вся енергія поля вимірювального конденсатора зосереджена між його обкладками.

Мінімальна відстань між лінією, що обмежує контактну площадку або площу електрода, і краєм зразка повинна бути не менше радіуса електрода. Виконання цієї умови призводить до того, що зразки з відстанню бічних граней, що відповідають цій умові, і зразки з більшими радіальними розмірами з того самого матеріалу, практично однаково впливають на параметри конденсатора. За результатами експериментальних досліджень (порівняння значень ємності й активного опору конденсатора зі зразком, що має радіальні розміри рівні двом діаметрам електродів, і перевищуючі їх у два рази) похибка через вплив краю зразка не перевищує 3%.

Результати виміру ємності безконтактного перетворювача в діапазоні частот 50 кГц - 35 МГц приведені на фіг 11 прикладу 7. Видно, що діелектрична ємність твердого електроліту має дуже слабку дисперсію в досліджуваному частотному діапазоні. Проте значення ємності схильні до коливань, що в значній мірі пов'язано з впливом провідників, які підводять струм, розташуванням металевої поверхні приладу відносно них та перетворювача і т.д. Це підтверджує зроблений раніше висновок про те, що більш стабільним параметром є активний опір перетворювача. Цей висновок справедливий як для контактних, так і для безконтактних способів вимірювання, (див наприклад експериментальні криві на фіг 1а,б із прикладу 1). Фіг 9 відповідає дослідженню гомогенного твердого електроліту та гетерогенного пресованого твердого електроліту того ж складу.

Приведені нижче приклади ілюструють суть винаходу, проте не обмежують галузь його застосування.

Приклад 1

У даному прикладі наведені результати експериментальних досліджень зразків гомогенних і гетерогенних пресованих модифікацій твердого електроліту на основі сполук Li, S, B.

Зразок гомогенного електроліту мав товщину $T_1 = 0,8$ мм. Зразок гетерогенного пресованого електроліту мав товщину $T_2 = 1,5$ мм. Контактні площадки з індій-галієвої амальгами мають форму кола $D = 10$ мм. Частотні характеристики активного опору подані на фіг 1(а, б). Характеристики отримані з використанням куметра Tesla BM-560. На фіг 1а показані результати експериментів для гомогенного матеріалу, на фіг 1б - для гетерогенного. Як випливає з наведених графіків, вимірний опір гомогенного електроліту зменшується від $1,42 \cdot 10^5$ Ом при 50 кГц до $18 \cdot 10^3$ Ом при 35 МГц. Для зразка гетерогенного пресованого електроліту

маємо $45 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ при 50 кГц і $7,1 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ при 35 ГГц . При цьому якщо для гомогенного електроліту нахил кривої до осі абсцис зі збільшенням частоти стає дуже незначним, то для гетерогенного пресованого електроліту нахил у діапазоні від 10 МГц до 35 МГц змінюється. Умова фіксації межової частоти для кривої на рис. 1а розраховується в такий спосіб. Максимальне значення градієнту $g_{\text{max}} = 11 \text{ Ом/Гц}$ спостерігається в діапазоні від 50 до 70 кГц . У діапазоні від 4 до 5 МГц $g = 0,008 \text{ Ом/Гц}$, тобто умова $g = g_{\text{max}} \cdot 10^3$ виконується для частоти 5 МГц . Це значення тут і приймається як перше значення межової частоти. Величина наступного за межевою частотою інтервалу Δf_{i+1} дорівнює

$$\Delta f_{i+1} = \Delta f_i g_{i-1} / g_i$$

де

$$\Delta f_i = 5 \text{ МГц} - 4 \text{ МГц} = 1 \text{ МГц}$$

$$g_{i-1} = 0,022 \text{ Ом/Гц}, g_i = 0,008 \text{ Ом/Гц}$$

$$\Delta f_{i+1} = 1 \text{ МГц} \frac{22 \cdot 10^3 \text{ Ом}}{8 \cdot 10^3 \text{ Ом}} = 2,75 \text{ МГц}$$

тобто, наступне значення частоти на якій проводяться різновимірні виміри від першого значення на $2,75 \text{ МГц}$.

Максимальне значення градієнту для кривої фіг. 1б $g_{\text{max}} = 2 \cdot 10^2 \text{ Ом/Гц}$ і спостерігається також на початковій ділянці кривої. Але при цьому навіть на останній ділянці $25 - 35 \text{ МГц}$ $g = 1,8 \cdot 10^4 \text{ Ом/Гц}$, тобто умова, що $g = g_{\text{max}} \cdot 10^3$ для кривої на фіг. 1б не виконується і межева частота принаймні в діапазоні до 35 МГц не фіксується. Така поведінка цієї кривої пов'язана з гетерогенністю пресованого електроліту, наявністю в його об'ємі множини меж поділу фаз.

Частотна залежність градієнту, отримана для кривої фіг. 1а, приведена на фіг. 2 у діапазоні $0,5 - 35 \text{ МГц}$.

Приклад 2

В цьому прикладі наведені результати вимірювань активного опору зразків різної товщини гомогенного твердого електроліту, частотна характеристика опору якого показана на фіг. 1а. Товщина зразків складала $T = 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 2,0 \text{ мм}$. Виміри здійснювалися на частоті $f = 5 \text{ МГц}$ і $f = 8 \text{ МГц}$ за допомогою куметра Tesla BM-560. Контактні площадки на усіх зразках мають форму кола і створені з використанням індій-галієвої амальгами. Діаметр площадок $D = 10 \text{ мм}$. Експериментальні точки для $f = 5 \text{ МГц}$ і $f = 8 \text{ МГц}$ показані на фіг. 3а і 3б відповідно. Коефіцієнти кореляції для даних на фіг. 3а - $r = 0,96$, для даних на фіг. 3б - $r = 0,96$. Параметри апроксимуючих прямих $y = a + bx$, що визначені методом найменших квадратів наступні: для фіг. 3а - $a = 0,132$, $b = 9,75$, для фіг. 3б - $a = 0,018$, $b = 9,34$. Як наслідок з цих даних, нахил апроксимуючих ліній практично не змінився (похибка складає $4,2\%$).

Приклад 3

У даному прикладі проведено розрахунок залежностей середньої питомої електропровідності амід шаруватого матеріалу, що знаходиться між обкладками вимірювального конденсатора (див

фіг. 4) від товщини шару твердого електроліту d_2 при різних значеннях ϵ_2 його діелектричної ємності. Розрахунок проводиться за формулою (13)

$$\sigma_{\text{mid}} = \frac{\sigma \epsilon_1^2 d_2 (2d_1 + d_2)}{(2d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1)^2 + 4d_1^2 \frac{\sigma^2}{\omega^2 \epsilon_0^2}}$$

Величина d_2 приймає значення $d_2 = 0,5 \text{ мм}, 1,0 \text{ мм}, 1,5 \text{ мм}, 2,0 \text{ мм}, 2,5 \text{ мм}, 3,0 \text{ мм}, 4,0 \text{ мм}, 6,0 \text{ мм}, 8,0 \text{ мм}, 10,0 \text{ мм}$. Величина $\epsilon_2 = 3, 4, 5$. Значення $d_1 = 0,1 \text{ мм}$, значення $\epsilon_1 = 2$,

$$\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}, \sigma = 10^{-3} \text{ См/м}, \omega = 2\pi \cdot 10^7 \text{ Гц}$$

Величини $\epsilon_1, \epsilon_2, \sigma$ тут і надалі відповідають значенням, одержаних в експериментах.

Результати розрахунків подані на фіг. 5, з якої видно, що незалежно від діелектричної ємності твердого електроліту ϵ_1 , усі криві прямують до асимптотичного значення, що при $d_2 = \infty$ дорівнює σ - питомої електричної провідності твердого електроліту (див. Формулу 13, приведену в даному прикладі вище).

На фіг. 6 приведені залежності середньої питомої електропровідності амід шаруватого матеріалу (фіг. 4), що заповнює конденсатор, від товщини прошарку твердого електроліту d_2 при різних значеннях частоти поля. Питома електропровідність твердого електроліту прийнята $\sigma = 10^2 \text{ См/м}$, товщина прокладки $d_1 = 0,1 \text{ мм}$, діелектрична проникність прокладки прийнята рівної $2 (\epsilon_1 = 2)$, діелектрична проникність електроліту $\epsilon_2 = 4$.

На фіг. 7 приведені залежності σ_{mid} від d_2 при різних значеннях товщини діелектричної прокладки d_1 . Тут $\sigma = 10^2 \text{ См/м}$, $f = 10 \text{ МГц}$, $\epsilon_1 = 2$, $\epsilon_2 = 4$.

Приклад 4

У даному прикладі проведено розрахунок залежностей середньої електропровідності амід шаруватого матеріалу, що знаходиться між обкладками вимірювального конденсатора (див. фіг. 4) від товщини діелектричної прокладки d_1 при різних значеннях діелектричної проникності ϵ_2 твердого електроліту. Розрахунок проводиться за тією ж формулою (13).

Значення d_1 приймає такі величини: $d_1 = 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01$. Величина $d_2 = 10^3 \text{ М}$, $\epsilon_2 = 3, 4, 5$, $\epsilon_1 = 2$,

$$\epsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}, \sigma = 10^{-3} \text{ См/м}, \omega = 2\pi \cdot 10^7 \text{ Гц}$$

Результати розрахунків подані на фіг. 8, з якої видно, що незалежно від діелектричної проникності ϵ_2 твердого електроліту всі криві перетинають вісь ординат у точці $\sigma_{\text{mid}} = \sigma$, де σ - питома електрична провідність твердого електроліту (див. Формулу 13). Це дозволяє зафіксувавши ординату амід визначити σ .

На фіг. 9 подані залежності σ_{mid} шаруватого матеріалу, що заповнює конденсатор, від товщини діелектричної прокладки d_1 при значеннях частоти поля $f = 10 \text{ МГц}$ і 30 МГц . Питома електропровідність електроліту $\sigma = 10^2 \text{ См/м}$, товщина зразку електроліту $d_2 = 1 \text{ мм}$, діелектрична проникність прокладки $\epsilon_1 = 2$, діелектрична проникність електроліту $\epsilon_2 = 4$.

Приклад 5

В даному прикладі наведені експериментальні результати, одержані за допомогою безконтактних

вимірювань з використанням методики, наведеної в прикладах 3 і 4. Результати, одержані шляхом змінювання товщини d_2 зразка електроліту, показані на фіг 10а. Використовувалися зразки з товщиною $d_2 = 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 2,0$ мм. Виміри проводилися з використанням куметра Tesla BM-560 на частоті $f = 10$ МГц. Товщина прокладок з фторопластової плівки $d_1 = 0,01$ мм, її діелектрична проникність $\varepsilon = 2,2$. Апроксимація поліномом третього ступеня здійснена з використанням Microsoft Excel, що входить до складу Microsoft Windows 2000 for professionals.

Результати, одержані шляхом змінювання пов'язаного зазору між кожним із електродів конденсатора і відповідною поверхнею зразка твердого електроліту d_1 показані на фіг 10б. Частота $f = 10$ МГц. Товщина зразка електроліту $d_2 = 1$ мм. Зразок закріплювався, пластини конденсатора розсувалися відносно його протилежних граней з використанням мікрометричного механізму. Значення d_1 дорівнювали $0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, 0,01, 0,005$ мм. Апроксимація експериментальних значень здійснена експоненційною функцією за допомогою програми Microsoft Excel. З фіг 10а і фіг 10б видно, що питома електрична провідність досліджуемого твердого електроліту приблизно дорівнює $(1,98 - 2,0) \cdot 10^{-3}$ См/м.

Приклад 6

В даному прикладі приведені значення добротностей вимірювального LC-контурі куметра TESLA BM-560 на різних частотах при безконтактних вимірах зразків твердих електролітів на основі сполук Li, S, B.

F (MHz)	Q ₀ Без зразка	Q ₁ Гомогенне скло	Q ₁ Гетерогенне пресоване скло
0,05	69,5	66	58
0,07	90	80,5	58
0,10	110	89	44
0,16	116	69	18
0,5	215	197	110
0,7	209	180	74
1	175	139	41
1,3	173	168	120
2	210	189	98
3	245	190	54
4	176	168	131
5	193	181	127
10	259	190	76
15	261	243	174
25	325	254	138
35	381	222	92

Геометричні розміри зразків такі ж як у при-

кладі L

Приклад 7

В даному прикладі наведені отримані експериментальні частотні характеристики ємності безконтактного перетворювача з твердим електролітом на основі оксидних сполук Li, S, B. Дослідження проведені в діапазоні частот 50 Гц - 35 МГц. Для вимірювань використовувався куметр Tesla BM-560. Частотні характеристики наведені на фіг 11. Діаметр електродів конденсатора - 10 мм, товщина гомогенного зразку електроліту - 0,9 мм, товщина гетерогенного пресованого зразка - 1,5 мм. Діелектрична прокладка з фторопласту, товщиною 0,02 мм.

Перелік використаної патентної і науково-технічної літератури.

G01N 27/414, Заявка № 4316003, Nov 17, 1994, Howitz Steffen, Pham Minh

Tan

GO IN 27/403, DE 19726453A1, Jun 28, 1999, Kiesele Herbert Dr et al

G01N 22/00, DE 19915017A1, May 11, 2000, Liedtke Stefan, Tichy Stefan

G01N 27/403, DE 19842735A1, Mar 23, 2000, Vos Torsten, Thelemann Torsten

GO IN 27/407, DE 19837515A1, Feb 24, 2000, Jach Olaf, Reigel Lohahn, Diehl Lothar

G01N 27/22, DE 19833331A1, Feb 10, 2000, Brandelik Alexander, Huebner Christof

GO IN 27/403, DE 19830205A1, Jun 13, 2001, Reis Gerhard

GO IN 27/06, FR 2782802A1, Mar 03, 2000, Coudray Pascal et al

G01N 27/20, JP 2836097B2 2293657A, Dec 14, 1998, Nakamura Takehisa et al

G01N 27/64, JP 3037342B2 3002657A, Apr 24, 2000, Matsuzawa Takashi et al

G01N 27/327, JP 30240394B2 6109693A, Mar 21, 2000, Yoshioka Toshihiko et al

G01N 27/409, JP 3032349B2 5080023A, Apr 17, 2000, Furusaki Keiso et al

G01N 27/409, JP 3020688B2 5133931A, Mar 15, 2000, Suzuki Toshihiko et al

GO IN 27/327, JP 3016290B2 5099682A, Mar 06, 2000, Goto Masao

G01N 27/447, JP 301 1914B2 10185870A, Feb 21, 2000, Zare Pishard et al

G01N 27/26, US 5859537A, Jun 12, 1999, Davis Guy D, Dacres Chester M

Інші джерела інформації

1 R Sano, T Tomixi J Phys Soc Japan 1966, 21, 1697

2 Y Yao, J T Kummer J Inorgan and Nucl Chem, 1967, 29, 2453

3 J E Baurle J Phys Chem Solids, 1969, 30, 2657

4 F Baurle, M Beniere, M Chemla J Chim Phys, 1969, 66, 898

5 F Beniere, M Beniere, M Chemla J Chim Phys Solids, 1970, 31, 1205

6 B B Owens, G R Argue J Electrochem Soc, 1970, 117, 898

7 M Sruyters-Rehbach, J H Sluyters In "Electroanalytical Chemistry", v 4 A J Bard (Ed) New York, Marcel Bekker, 1970, P I

8 R Armstrong, T Dickinson, W Rase, R Whit-

field J Electroanal Chem, 1970, 27, 158

9 A R Allnatt, P Pantelis, S L Sime J Phys C Solid State Phys, 1971, 4, 1778

10 B Scrosati, G Germano, G Pistoia J Electrochem Soc, 1971, 118, 86

11 F Beniere, M Beniere, M Chemla Z Naturforsch, 1971, 26a, 915

12 M Wittingham, R Huggins J Chem Phys, 1971, 54, 414

13 R Armstrong, T Dickinson, J Turner J Electrochem Soc, 1971, 118, 1135

14 J Corish, P Jacobs J Phys Chem Solids, 1972, 33, 1799

15 J Kennedy, A Sammels J Electrochem Soc, 1972, 119, 1609

16 J Hladik Physics of electrolytes Vol 1, Academic Press, 1972, 555

17 J Matiss Capacitance transducers for non-destructive testing Riga Publishing "Zinatne", 1982, 304

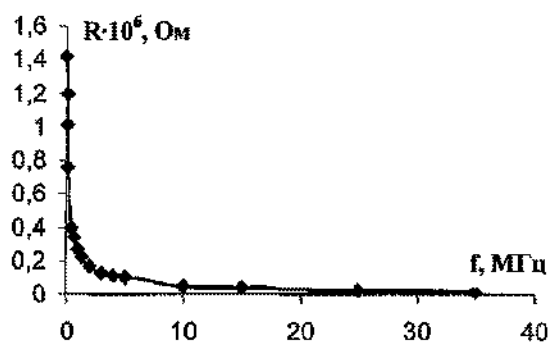
18 J C Guintini, F Buef et al J Phys Sec 4, 1992, 2, №2, 145

19 H G Jayaratna Anal Chem, 1994, 66, №18, 2985

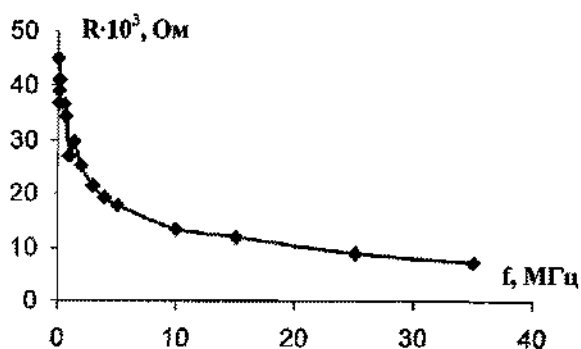
20 Kawakami Mitsuyasu et al Anal Lett, 1995, 28, №9, 1555

21 Б М Графов, Е А Укше Электрохимия, 1974, 10, 1975

22 J Macdonald Trans Faraday Soc, 1970, 66, 943

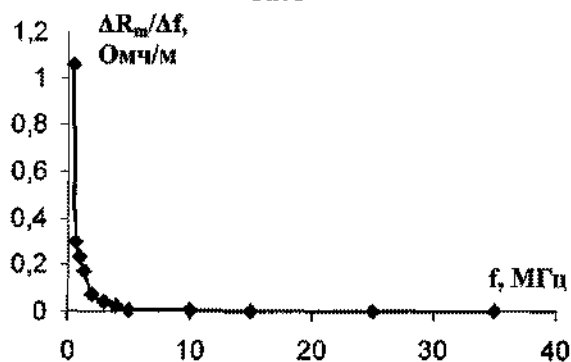


a

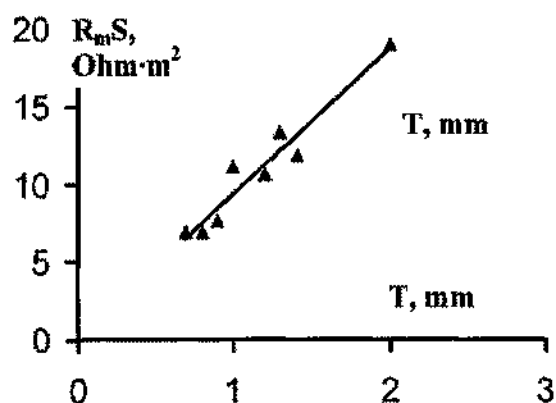


б

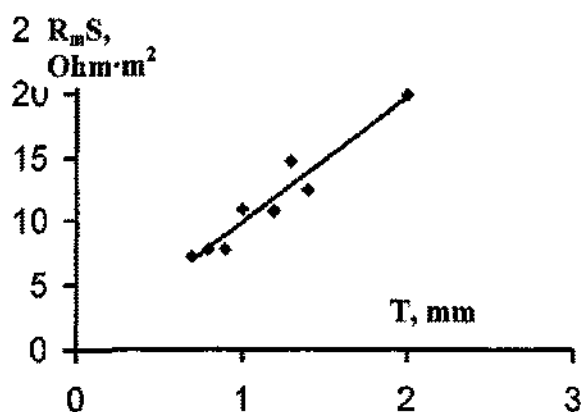
Фиг. 1



Фиг. 2

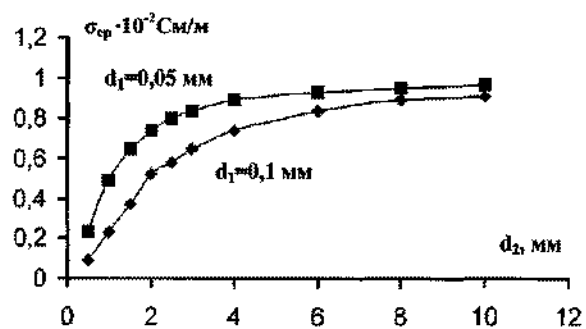
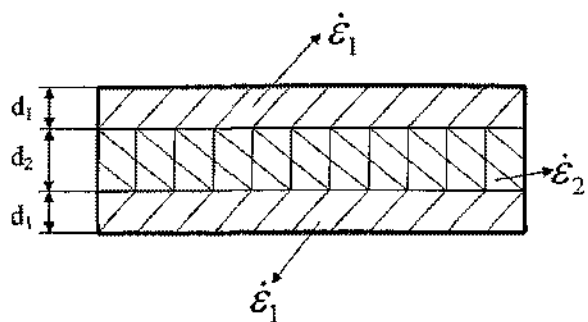


a

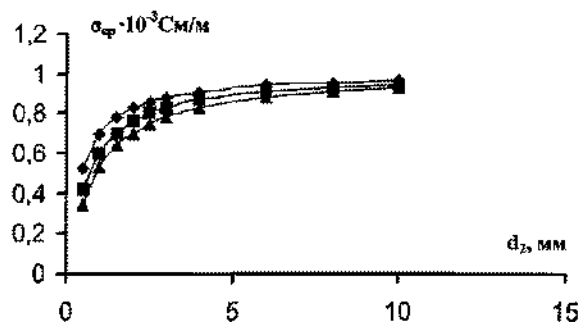


б

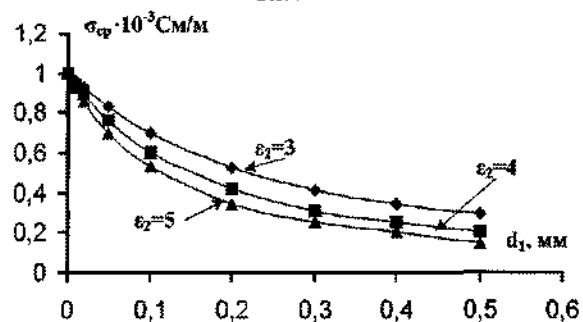
Фиг. 3



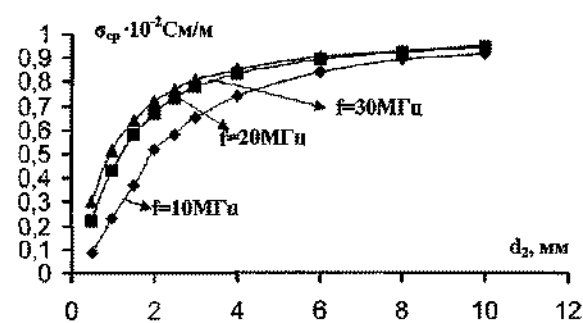
Фиг. 4



Фиг. 7

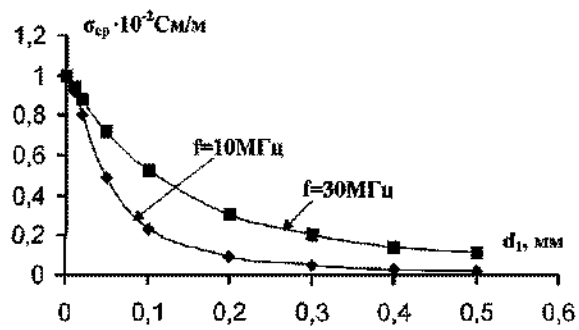


Фиг. 5

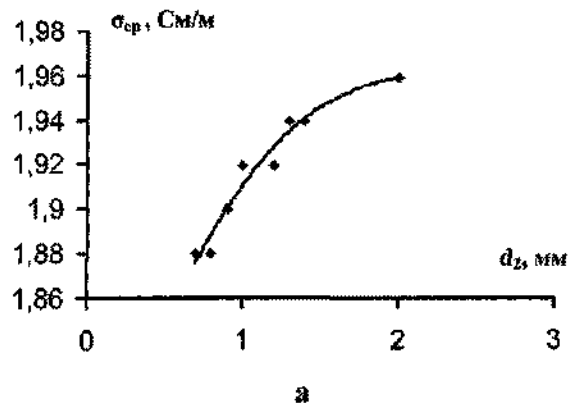


Фиг. 8

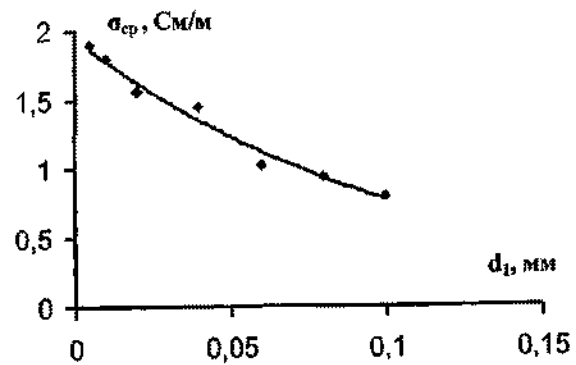
Фиг. 6



Фиг. 9

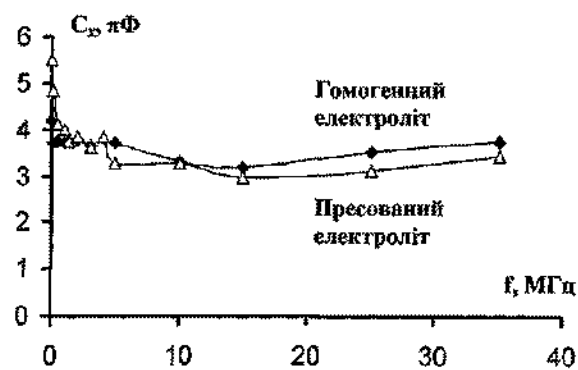


а



б

Фиг.10



Фиг. 11