

**МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(государственный университет)**

На правах рукописи

Егоров Егор Владимирович

**ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АКСЕЛЕРОМЕТРЕ ПРИ
ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА
ЭЛЕКТРОДАХ**

**Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной
физики**

**диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:
к. ф.-м. н., доцент В.М. Агафонов**

Долгопрудный – 2013

Содержание

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Явления конвективной диффузии в электрохимической ячейке	10
1.1.1 Процессы переноса в растворе электролита и на границе раздела фаз	10
1.1.2. Электрохимическая ячейка как чувствительный элемент электрохимического преобразователя	13
1.1.3. Основные теоретические модели работы электрохимического преобразователя. Схемы решения	13
1.1.4 Влияние фонового электролита на работу и параметры электрохимического преобразователя	25
1.2. Основные характеристики электрохимического преобразователя и методы их получения	33
1.2.1. Передаточная функция электрохимического преобразователя.	33
1.2.2. Нелинейные искажения электрохимического преобразователя	36
1.2.3. Шумы электрохимического преобразователя	37
1.2.4. Методы представления шумовых процессов в электрохимическом преобразователе	43
1.2.4.1 Быстрое преобразование Фурье	43
1.2.4.2 Вариационные методы	45
Глава 2. Амплитудно- и фазо-частотные зависимости электродных токов чувствительного элемента электрохимического преобразователя параметров движения	51
2.1 Введение	51
2.2. Экспериментальная установка	52
2.3 Экспериментальные данные	54

2.4. Теоретическая модель	58
2.5. Обобщение результатов и заключение	68
Глава 3. Акселерометр жидкостного типа с инерциальной массой создаваемой электрохимическими методами	70
3.1. Принцип работы акселерометра	70
3.2. Амплитудно-частотная характеристика акселерометра	72
3.3. Шумовые характеристики акселерометра	77
3.4. Нелинейные искажения акселерометра	82
3.5. Обобщение результатов и заключение	84
Глава 4. Влияние проводимости электролита на граничные условия на электродах в чувствительном элементе электрохимического акселерометра	86
4.1. Введение	86
4.2. Теоретическая модель	88
4.3. Постановка эксперимента	100
4.3.1. Учет влияния изменения температуры	102
4.3.2. Обсуждение экспериментальных результатов	104
4.4. Обобщение результатов и заключение	109
Заключение	110
Список литературы	112

Введение

В настоящее время исследования в области явлений переноса заряда в жидкостно-твердотельных микросистемах позволили разработать высокочувствительные преобразователи параметров движения, на основе которых уже созданы приборы, нашедшие применение, в частности, в сейсмологии и охранных системах. Накопленные многочисленные экспериментальные данные и результаты теоретического моделирования процессов молекулярно-электронного переноса показывают возможность создания на принципах молекулярно-электронной технологии перспективных датчиков, удовлетворяющие самым высоким требованиям потребителей.

Сейчас инерциальные датчики параметров движения нашли широкое применение в ряде технических областей, таких как сейсмология, сейсморазведка, системы мониторинга высотных зданий, плотин, других сооружений, охранные системы, системы автомобильной безопасности и т.д. Среди современных тенденций стоит отметить все более широкое развитие сенсорных сетей. С точки зрения используемых в их составе датчиков это означает более жесткие условия по массе и габаритам, стоимости, допустимому разбросу параметров при сохранении высоких требований к собственному шуму, частотному и динамическому диапазонам измерений. С одной стороны, имеются достаточно дорогие и, как правило, габаритные электромеханические устройства с прекрасными выходными параметрами, с другой – дешевые и массовые микромеханические датчики, значительно уступающие электромеханическим устройствам по шумам и динамическому диапазону измерений.

В целом, задача создания малогабаритных измерителей параметров движения, способных удовлетворить требованиям в отношении сочетания низкой стоимости, малого потребления, привлекательных массогабаритных,

динамических и, главное, точностных характеристик, не имеет решения, удовлетворяющего разработчиков сенсорных систем.

В этой связи встает вопрос создания новой элементной базы - сенсоров, которые могли бы характеризоваться необходимой совокупностью обозначенных свойств. Такое направление как молекулярная электроника способно решить поставленную задачу.

Объект исследования. В качестве объекта исследования выступает чувствительный элемент электрохимического преобразователя (ЭП) параметров движения, представляющий собой систему миниатюрных электродов, погруженных в концентрированный раствор электролита. При этом в растворе ток переносят ионизованные молекулы, а на границе электрод-электролит происходит обмен электронами без осаждения компонентов раствора на электродах или растворения материала электрода. Смешанный характер переноса заряда дал одно из названий физического процесса – молекулярно-электронный перенос.

Отличительной особенностью таких микросистем является крайне высокая чувствительность межэлектродного тока к внешним механическим воздействиям, что делает возможным создание на этой физической основе высокочувствительных миниатюрных устройств для измерения параметров движения.

Актуальность темы. Технология, основанная на использовании указанных микросистем, может рассматриваться как одна из самых перспективных для создания миниатюрных датчиков движения нового поколения. Это обусловлено высокой крутизной преобразования сигнала, гарантированной на уровне базовых принципов, широкими динамическим и частотным диапазонами, технологичностью в массовом производстве, а также возможностями масштабирования геометрических параметров

преобразующего элемента и, соответственно, оптимизации выходных параметров измерительного устройства.

Однако, достижение ожидаемого практического эффекта наталкивается на ограничения, связанные с недостатком знаний, относящихся к явлениям переноса заряда в исследуемых жидкостно-твердотельных микросистемах. Так, при выполнении теоретических исследований граничные условия к уравнениям ставились в форме постоянства концентраций активного компонента на электродах, что не является вполне обоснованным теоретически и существенно ограничивает применимость получаемых результатов. Кроме того, неизученным остается вопрос о проявлении эффектов, связанных со свойствами не участвующего в межфазном переносе заряда фонового электролита, в частности, о влиянии его электрической проводимости.

Поскольку распределение компонентов раствора зависит от геометрических параметров как электродного узла, так и самого преобразователя, то исследование граничных условий и адекватный учет влияния всех компонентов раствора на выходные параметры поможет оптимизировать геометрию системы, а также состав используемого электролита, обеспечивающие достижение наилучших выходных характеристик преобразователей.

Цель работы. Целью диссертационной работы являлась разработка теоретической модели, учитывающей особенности процессов переноса заряда в межэлектродном пространстве и на границе электрод-электролит и влияние фонового электролита на выходные характеристики электродного узла. Также целью было экспериментальное исследование электродных токов электрохимического преобразователя (ЭП) при различных типах внешних воздействий, шумовых и динамических характеристик электрохимического акселерометра на основе рассматриваемой преобразующей ячейки.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения этой работы решались следующие задачи:

1) Экспериментальное исследование анодных токов чувствительного элемента в сравнении с катодными токами при различных типах внешних воздействий. Изучение влияния геометрических параметров датчиков на соотношение между амплитудами и фазами этих токов.

2) Теоретическое исследование влияния граничных условий на амплитудо- и фазо- частотные зависимости электродных токов, получаемых при решении уравнения конвективной диффузии в рамках одномерной пространственно ограниченной модели электрохимической ячейки. Выбор оптимального, имеющего надежную теоретическую основу и обеспечивающего согласие с экспериментальными данными, способа постановки граничных условий.

3) Экспериментальное исследование динамических и шумовых характеристик линейного акселерометра с инерциальной массой, создаваемой электрохимическими методами.

4) Разработка теоретической модели ЭП на основе уравнения конвективной диффузии, учитывающей процессы переноса заряда в межэлектродном пространстве и на границе электрод-электролит.

5) Сравнительное экспериментальное исследование анодных и катодных токов в условии протекания постоянного потока электролита через электродный узел.

Новизна исследования. В диссертации впервые экспериментально была обнаружена разница в частотных зависимостях фаз и амплитуд анодного и катодного токов четырехэлектродного узла ЭП параметров движения. Экспериментально изучены амплитудно- и фазо-частотные характеристики горизонтальных ЭП с различными геометрическими параметрами.

Предложены теоретические модели пространственно ограниченного электродного узла ЭП и получены аналитические решения уравнений Навье-Стокса и конвективной диффузии в рамках этих моделей, которые качественно верно описывают экспериментальные амплитудо- и фазо-частотные характеристики.

Впервые предложен и изготовлен электрохимический акселерометр, способный измерять постоянное линейное ускорение. Проведены исследования его выходных параметров.

Построена теоретическая модель ЭП на основе уравнения конвективной диффузии, учитывающая кинетику реакций на границе электрод-электролит и конечную электропроводность электролита.

Теоретически и экспериментально исследовано влияние конечной электропроводности раствора на выходные токи электродов и их зависимость от величины внешнего воздействия в условии протекания постоянного потока электролита через электродный узел.

Практическая значимость исследования. Полученные в диссертации результаты теоретического и экспериментального исследования динамических и шумовых характеристик ЭП могут быть использованы в практических целях при проектировании и изготовлении преобразующих чувствительных элементов датчиков с оптимальными параметрами, с точки зрения расширения частотного и динамического диапазонов, снижения уровня собственных шумов и нелинейных искажений. Это открывает перспективы их использования в измерительных комплексах для нужд навигации, при проектировании приборов медицинского диагностического назначения.

Представленные в работе экспериментальные и теоретические результаты могут быть использованы организациями, ведущими научные разработки в области молекулярной электроники, а также создания измерительных и навигационных устройств: ОАО «НПП «Квант», Институт

физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московский физико-технический институт, ЦНИИ «Электроприбор», ООО «Р-сенсорс», ЗАО «Концерн «Созвездие».

Основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту.

1) Обнаружено увеличение разности фаз анодного и катодного токов четырехэлектродного узла электрохимического преобразователя от нуля на низких частотах внешнего воздействия (порядка 0,01 Гц) до значения π на частотах порядка 80-100 Гц, а также рост отношения амплитуды тока катода к току анода от единицы до значения 20 с ростом частоты.

2) Математически сформулированы граничные условия на анодах для решения уравнения конвективной диффузии в рамках одномерной модели пространственно ограниченного узла ЭП, приводящие к выявленной зависимости различия анодных и катодных токов от частоты внешнего воздействия.

3) Использование частотной зависимости граничных условий на аноде для системы уравнений конвективной диффузии и Навье-Стокса, приводит к решениям, в которых теоретические выражения для анодных и катодных токов качественно и количественно согласуются с результатами, полученными экспериментально.

4) Разработана конструкция высокочувствительного акселерометра с инерциальной массой, создаваемой электрохимическими методами, позволяющего измерять постоянное линейное ускорение.

5) Разработана теоретическая модель ЭП на основе уравнения конвективной диффузии, учитывающая кинетику реакций на границе электрод-электролит и конечную электропроводность раствора. Получены аналитические выражения для анодных и катодных токов в случае стационарного течения жидкости.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1 Явления конвективной диффузии в электрохимической ячейке.

1.1.1 Процессы переноса в растворе электролита и на границе раздела фаз.

Процессы растворения, кристаллизации, испарения, конденсации, химические реакции на границе двух фаз, электрохимические процессы на границе электрод – раствор электролита, гетерогенный катализ – все это примеры гетерогенных процессов, которые протекают на границе двух фаз. Гетерогенный процесс состоит из нескольких стадий: доставка реагента из раствора к поверхности твердого тела, собственно химическая реакция на поверхности твердого тела и отвод продуктов реакции от поверхности вглубь раствора. Могут быть и другие стадии.

Доставка вещества к границе между фазами может осуществляться за счет конвекции и диффузии. Конвекция – перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твердой поверхностью может происходить из-за разной плотности раствора в объеме и вблизи поверхности твердого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора, а также под влиянием внешнего воздействия. Диффузия – перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации.

Изменение концентрации в растворах в общем виде описывается уравнением нестационарной конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \bar{V}\nabla c - D\Delta c, \quad (1.1.1)$$

где c – концентрация активных ионов, \bar{V} – скорость движения потока жидкости, D – коэффициент диффузии.

Устройство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию с увеличением энергии Гиббса [1] (несамопроизвольный процесс) за

счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения, называется электрохимической ячейкой (ЭЯ), которая в свою очередь состоит из раствора электролита (ионный проводник) и погруженными в него электродами (электронные проводники). Причем процесс передачи электронов от восстановителя (1) к окислителю (2) пространственно разделен.

Если суммарная реакция, проходящая в подобной ячейке, описывается уравнением



где O – окисленная форма вещества, R – восстановленная форма вещества, то на аноде (электрод с положительным потенциалом) происходит окисление $R_1 \rightarrow O_1 + ze^-$, а на катоде (электрод с отрицательным потенциалом) происходит восстановление $O_2 + ze^- \rightarrow R_2$.

В качестве реагентов электрохимической реакции могут быть ионы (простые и комплексные) и молекулы органических и неорганических соединений в водных и неводных растворах.

Для известного распределения концентрации электроактивных ионов вблизи электродов, токи через электроды могут быть найдены согласно выражению:

$$I = -Dq \oint_S (\nabla c, \mathbf{n}) dS. \quad (1.1.3)$$

Здесь интегрирование производится по поверхности S электрода, а \mathbf{n} — нормальный к поверхности единичный вектор, q — заряд, переносимый через электрод в единичной реакции.

Из (1.1.3) видно, что ток, проходящий через ЭЯ, определяется распределением концентраций ионов, которая в свою очередь зависит от скорости протекания реакции и способа переноса ионов в растворе электролита.

Так как в ЭЯ скорость химической реакции на электродах значительно больше скорости доставки к ним реагирующих веществ, то при протекании окислительно-восстановительных реакций на электродах появляется

градиент концентрации реагирующих веществ.

Перенос заряда в рабочей жидкости можно разделить на три независимых механизма - миграция, диффузия и конвекция, каждый из которых в определенных физико-химических процессах играет главную роль.

Носителями заряда в растворе электролита являются диссоциированные ионы. При наложении внешнего электрического поля положительные ионы движутся по направлению силовых линий электрического поля (отрицательные ионы движутся в обратном направлении). Такой механизм движения называется миграцией или дрейфом ионов во внешнем электрическом поле. При этом скорость движения ионов определяется их подвижностью: $V = \mu E$, что соответствует плотности электрического тока $j = ne\mu E$, где μ — подвижность, e — заряд ионов, n — их концентрация, E — напряженность электрического поля. Таким образом, этот механизм учитывается в формуле (1.1.1) слагаемым содержащим скорость.

Избыток ионов индифферентного электролита (ионов не участвующих в электродных реакциях) в растворе ЭЯ уменьшает роль миграционного механизма в переносе заряда. При большой концентрации ионов электролита сопротивление раствора уменьшается и, следовательно, основное падение напряжения происходит на расстояниях порядка нескольких ангстрем от электродов. А это означает, что миграционный ток становится пренебрежимо малым. В качестве индифферентного электролита выбирают обычно соли щелочных металлов, сильные кислоты и щелочи, которые хорошо растворимы в воде, имеют высокую электрическую проводимость и не участвуют в электродном процессе.

Таким образом, для систем с большим избытком фонового электролита основными механизмами движения ионов являются диффузия и конвекция.

Перенос заряда в неподвижном электролите осуществляется, с учетом вышесказанного, в основном с помощью молекулярной диффузии электроактивных ионов от одного электрода к другому. Из (1.1.1) и (1.1.3) следует, что в этом случае через электроды протекает постоянный

фоновый ток.

Если же рабочая жидкость ЭЯ приходит в движение под действием каких-либо внешних сил, то наряду с молекулярной диффузией возникает конвективный перенос ионов, обусловленный увлечением ионов движущейся жидкостью, изменяет скорость доставки реагирующих веществ к электродам и соответственно ток, идущий через ЭЯ. В линейном приближении конвективный ток пропорционален скорости движущейся жидкости V и определяется соотношением:

$$I_k = eSnV, \quad (1.1.4)$$

где S – площадь поверхности электрода.

Конвективная диффузия может быть вызвана как течением жидкости, например, под действием сил инерции, вызванных внешним ускорением, - вынужденная конвекция, так и действием гравитационного поля - естественная конвекция. Появление естественной конвекции обусловлено тем, что увеличение концентрации ионов у анода и уменьшение у катода приводит к локальному изменению плотности раствора, что во внешнем гравитационном поле или поле центробежных сил может привести к неустойчивости жидкости и возникновению естественного конвективного движения.

Таким образом, конвективный перенос приводит к изменению распределения концентрации электроактивных ионов и, следовательно, к изменению электродного тока. На вышеописанном принципе основана работа электрохимических преобразователей (ЭП) механического движения в электрический сигнал.

1.1.2. Электрохимическая ячейка как чувствительный элемент электрохимического преобразователя.

Отличительной чертой электрохимического преобразователя является использование раствора электролита одновременно в качестве инерционной

массы и рабочей среды, а также использование электрохимической ячейки (электродного узла), которая обеспечивает формирование выходного электрического сигнала.

В общем случае преобразование потока жидкости в электрический ток происходит на системе электродов, погруженных в электролит. Рабочая жидкость и величина прикладываемого на электроды электрического потенциала подбираются таким образом, чтобы электрохимические окислительно-восстановительные реакции были обратимы и все реагенты оставались в растворе, не переходя в твердую фазу.

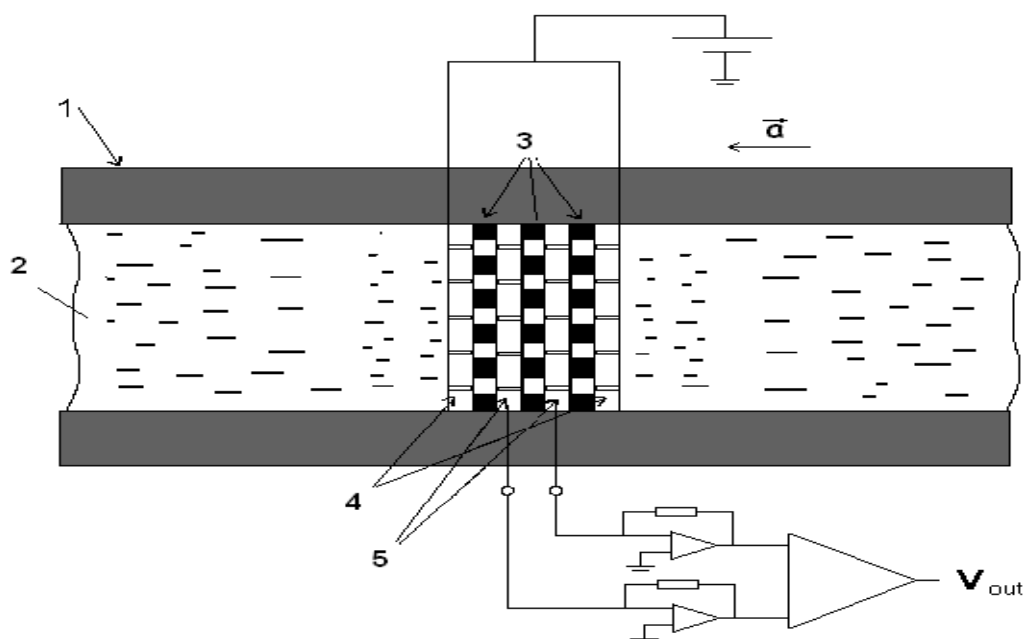


Рис. 1.1. Схема электрохимической ячейки. 1- корпус, 2- раствор электролита, 3- диэлектрические прокладки, 4- аноды, 5-катоды.

На **Рис.1.1** схематически представлен один из вариантов используемой в приборах электрохимической электродной ячейки. Внешние электроды 4 - аноды и внутренние 5 - катоды, представляющие собой сетку, выполненную из металлической проволоки диаметром порядка ~ 45 мкм, разделены диэлектрическими прокладками 3, имеющими цилиндрические каналы. Данный пакет устанавливается внутри диэлектрического корпуса 1, заполненного раствором электролита. Герметичные металлические выводы

соединяют электроды преобразователя с внешней электроникой. Геометрическая структура ячейки является симметричной, что обеспечивает линейность отклика ячейки.

Корпус преобразователя сконструирован в свою очередь таким образом, чтобы сформировать ламинарный поток электролита, возникающий под действием измеряемого внешнего воздействия (линейного или углового ускорения, действующего вдоль оси чувствительности преобразователя), через преобразующую ЭЯ, и подавить возникновение таких потоков при других типах воздействий.

Некоторые возможные конструктивные решения описаны в работах [2, 3, 4]. На **Рис. 1.2** показаны часто применяемые схемы, реализованные в приборах на основе ЭЯ.

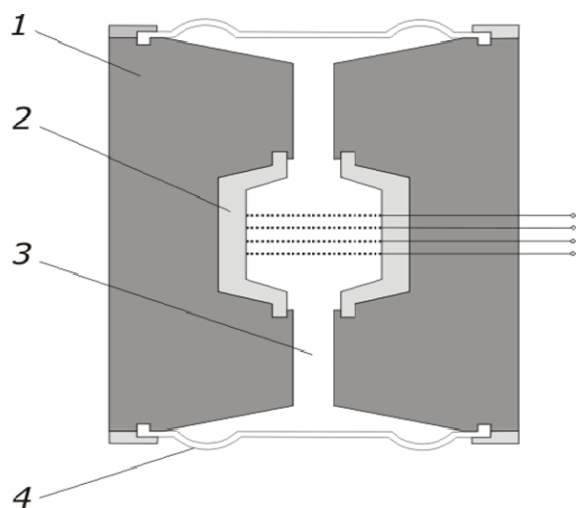


Рис. 1.2.а. Электрохимический преобразователь вертикального движения. 1 – корпус, 2 – электродный узел, 3 – канал, заполненный электролитом, 4 – упругие резиновые мембраны.

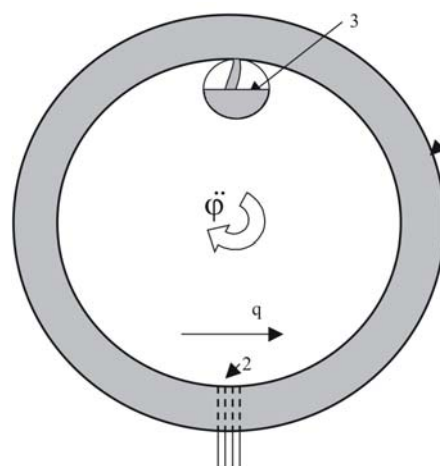


Рис.1.2.б. Электрохимический преобразователь вращательных движений. 1 – корпус, 2 – преобразующая ячейка, 3 – расширительный объем

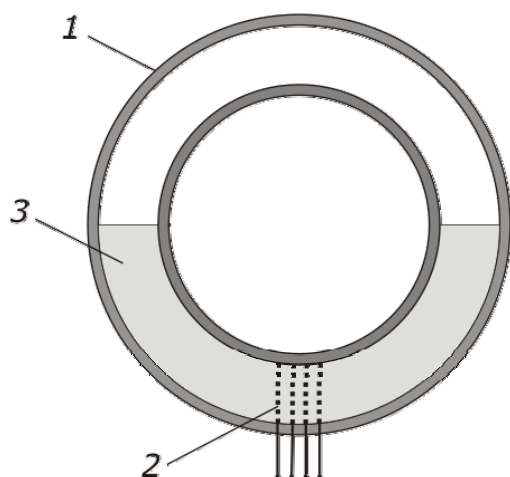


Рис. 1.2.с. Электрохимический преобразователь горизонтального движения. 1 – корпус, 2 – преобразующая ячейка, 3 – электролит, заполняющий половину предоставленного объема.

В настоящее время в качестве электролита широко применяется высоконцентрированный раствор йодида калия KI (фоновый электролит) и йода I_2 . В избытке йодида йод переходит в хорошо растворимое комплексное соединение — трийодид — по следующей схеме [5]:



При прохождении тока через ЭП на электродах происходят следующие электрохимические реакции:

восстановление йода на катоде:



окисление йода на аноде:



При этом ионы калия играют роль фонового электролита и не принимают участия в реакциях. По аналогии с полупроводниковой электроникой фоновый электролит играет роль нелегированной субстанции, а присутствие металлизированного йода с концентрацией $0,005 \div 0,4$ моль/литр отвечает легированию. Таким образом, на фоне высоконцентрированного раствора KI (фоновый электролит) в системе присутствует сравнительно небольшое количество ионов три-йодида (активный компонент). Именно он обеспечивает протекание электрического тока в системе при приложении небольшого (< 0.9 В) межэлектродного потенциала. При больших потенциалах происходит разрушение элементов преобразователя, а при потенциале более 1 В происходит электролитическое разложение раствора.

В то же время на электродах не происходит ни осаждения, ни растворения реагентов, чем обеспечивается стабильность состава раствора и возможность многолетней работы преобразователей без заметного изменения рабочих характеристик. Перенос же электрического заряда осуществляется электронами на границе фаз и в электродах, и ионизованными молекулами в растворе.

Нижний предел анодного потенциала определяется током насыщения вольтамперной характеристики электродного узла. ВАХ системы имеет вид, показанный на **Рис. 1.3** (средняя кривая), и аналогична характеристике пентода. В данном случае роль напряжения управляющей сетки играет концентрация активного компонента электролита в межэлектродном пространстве, изменяющаяся в зависимости от скорости движения жидкости в преобразователе. В свою очередь плотность тока, с учетом вышеупомянутого малого вклада дрейфа, определяется выражением:

$$\bar{J} = -enD\nabla C + en\bar{V}C \quad (1.1.8)$$

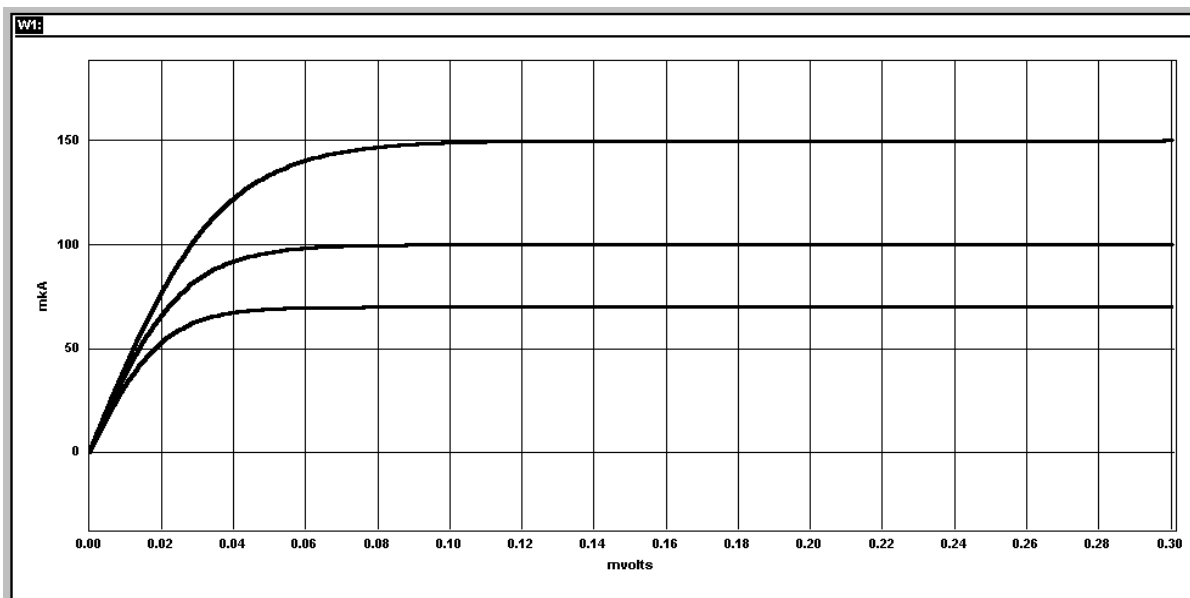


Рис.1.3. Вольтамперная характеристика преобразующего электрохимического узла в неподвижном растворе (средняя кривая) и при наличии гидродинамического потока (нижняя и верхняя кривые)

Таким образом, движение жидкости через преобразователь создает вариации тока в межэлектродном пространстве (**Рис. 1.3**) а, следовательно, и во внешней цепи. Электрохимическая преобразующая ячейка обеспечивает усиление сигнала по мощности ($>10^8$) за счет энергии источника питания. Этот высокий коэффициент усиления первичного преобразующего элемента позволяет регистрировать даже самые малые сигналы с высоким отношением сигнал/шум.

Еще одним фундаментальным достоинством приборов, созданных на основе молекулярно-электронной технологии, является отсутствие в конструкции каких-либо подвижных деталей, требующих точного изготовления, что на базовом уровне снижает его себестоимость и дает возможность изготавливать более простыми методами современной микро- и нанoeлектроники.

Математической основой для описания работы электрохимического преобразователя является система уравнений (1.1.9), состоящая из уравнения конвективной диффузии, Навье-Стокса, условия несжимаемости жидкости и граничных условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial t} + (\bar{V}\nabla)c = D\Delta c \\ \frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V}\nabla)\bar{V} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \nu\Delta\bar{V} \\ \operatorname{div}\bar{V} = 0 \end{array} \right. \quad (1.1.9)$$

1.1.3. Основные теоретические модели работы электрохимического преобразователя. Схемы решения.

Одной из первых теоретических моделей, описывающих принцип действия диффузионных преобразователей, является одномерная модель Ларкама [6]. В ней ЭП представляет собой бесконечный канал с плоскими

абсолютно проницаемыми электродами. Эта модель весьма удобна для ясного качественного описания принципа регистрации механических сигналов электрохимическим преобразователем.

В модели Ларкама решается одномерное уравнение конвективной диффузии:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad , \quad (1.1.10)$$

где C — концентрация активных ионов, D — коэффициент их диффузии, V — скорость жидкости, с граничными условиями:

$$C_a = C_0, \quad C_c = 0, \quad (1.1.11)$$

где C_a и C_c — анодные и катодные концентрации, соответственно.

Данные граничные условия предполагают бесконечно большой потенциал на аноде. В настоящих же приборах анодный потенциал составляет $0,25 \div 0,3$ В.

Предполагается, что скорость движения раствора, вызванная действием внешнего механического возмущения, не зависит от координат и имеет следующий вид: $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$, где V_0 — ее амплитудное значение. В случае измерения малых значений механических величин в уравнении конвективной диффузии можно ограничиться линейным приближением. Поэтому решение для концентрации ищут путем разложения по степеням скорости движения раствора, ограничиваясь поправкой первого порядка.

Решение уравнения конвективной диффузии, с учетом выражения (1.1.3) для тока через электрод, дает следующее выражение для изменений предельных токов на электродах:

$$I_A = I_K = - \frac{jC_0 V_0}{\omega d} \lambda \frac{1 - e^{-\lambda d}}{1 + e^{-\lambda d}} DqS, \quad (1.1.12)$$

где q — заряд иона, S — площадь поверхности электродов, ω — частота воздействия, d — расстояние между электродами, C_0 — концентрация

электроактивных ионов, $\lambda = \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{1/2} (1 + j)$, j — мнимая единица.

Таким образом, в рассмотренной выше модели Ларкама электродные токи получились равными.

В действительности теория Ларкама лишь качественно описывает принцип действия ЭП. Теоретические результаты данной модели не согласуются с экспериментальными на качественном уровне. Более того, данная модель приводит к неаналитической зависимости передаточной функции преобразователя от частоты, что не позволяет получить плоскую передаточную функцию в широком частотном диапазоне как по скорости, так и по ускорению. Это является следствием упрощающих предположений, которые лежат в основе данной модели. Из этого можно сделать вывод что, предложенную Ларкамом модель нельзя использовать для создания приборов высокого класса, а лишь для качественного описания работы электрохимических преобразователей.

В связи с вышеизложенным стало понятно, что необходим последовательный учет геометрии преобразующего узла, в общем случае представляющего собой достаточно сложную трехмерную структуру, и для полного описания процессов переноса в ЭЯ следует решать трехмерные уравнения конвективной диффузии и Навье-Стокса для свободных носителей заряда (ионов электролита) (1.1.9) с граничными условиями, приближенными к реальным.

Были разработаны теоретические модели для некоторых конфигураций, близких к существующим электродным системам, с использованием аналитических [6, 7, 8, 9] и численных [10, 11, 12] методов. В результате были получены передаточные функции, значительно лучше согласующиеся с экспериментальными данными.

Решение уравнений (1.1.9) в одномерном случае дает выражение для градиента концентрации, а, следовательно, и для протекающего через электрод тока, пропорциональное $1/\sqrt{\omega}$. В трехмерном же случае картина намного сложнее.

В работе [13] впервые теоретически было установлено, что амплитудно-частотная характеристика ЭП со сферической электродной системой (Рис. 1.4), при определенных соотношениях между ее геометрическими параметрами, может быть аналитической функцией частоты. Здесь роль катодов выполняют два сферических электрода малого радиуса a , тогда как аноды представляют собой две полусферы большого радиуса A .

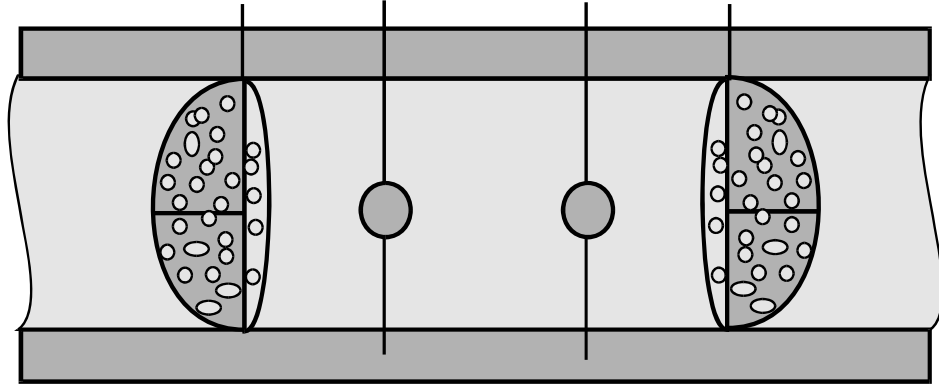


Рис.1.4. Электрохимическая ячейка со сферической структурой электродов.

Соответствующая система уравнений в данном случае имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{Q \cos(\omega t)}{2 \pi r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (1.1.13)$$

$$c_a = 0, c_A = c_0,$$

где Q - объемная скорость жидкости, c_0 - концентрация носителей тока в объеме, c_a - концентрация на катоде (a - радиус катода), c_A - концентрация на аноде (A - радиус анода), и использована сферическая система координат.

Что же касается начального условия, то оно может быть выбрано из следующих соображений: в отсутствие потока жидкости ($Q=0$) диффузия определяет стационарное распределение концентраций в межэлектродном пространстве:

$$c(r) = \frac{A^* c_0}{r} \frac{a - r}{a - A} \quad (1.1.14)$$

В работе показано, что при выполнении условия $\frac{D^2}{\omega^2 A^4} \ll 1$ и $q < 24\pi D A$, электрический ток, текущий через ячейку, обнаруживает частотную зависимость пропорциональную $\frac{1}{\omega}$. Численный анализ уравнения (1.1.13) показывает, что при $A=189$ мкм частотная зависимость указанного типа наблюдается с частот порядка 0.01 Гц. При этом выходной ток линейно связан со скоростью движения электролита в динамическом диапазоне порядка 140 дБ.

В свою очередь, в работе [14] численными методами было установлено, что аналогичное поведение АЧХ имеет место и в цилиндрической геометрии электродного узла, представленной на **Рис. 1.5**.

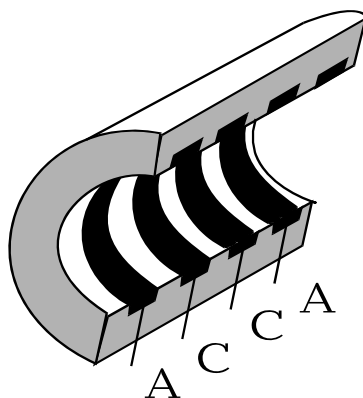


Рис.1.5. Цилиндрическая геометрия электродного узла; А- аноды, С-катоды.

Результаты работ [13], [14] по существу продемонстрировали главный факт, что нет принципиальных запретов для создания электрохимического преобразователя, частотная зависимость передаточной функции которого носит аналитический характер.

Однако практическая реализация указанных выше конфигураций слишком сложна и фактически мало пригодна для массового производства. На **Рис.1.6** представлена иная геометрия электродного узла, теоретически изученная в работе [14]. Данный узел представляет собой круглый канал с сетчатыми электродами разделенными диэлектрическими проницаемыми перегородками.

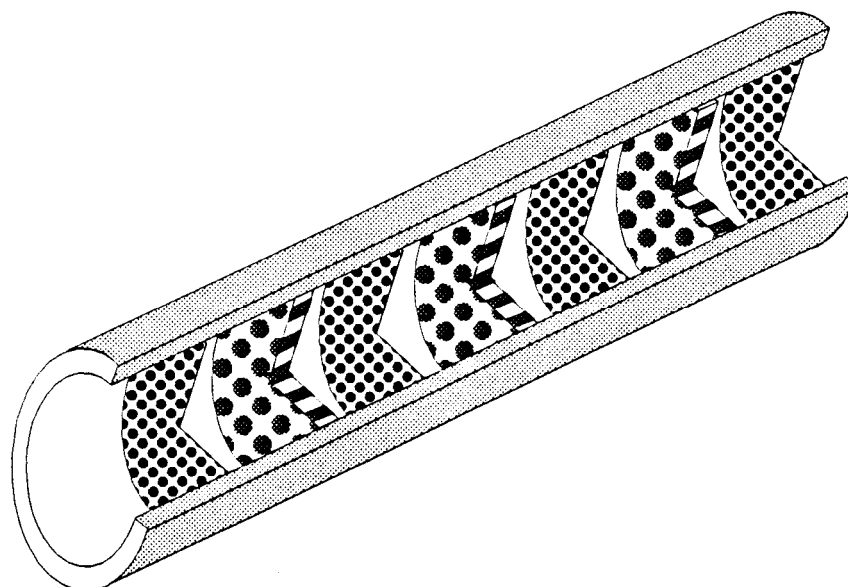


Рис.1.6. ЭЯ с сетчатой структурой электродов.

Методами вычислительного эксперимента в работах [13] и [14] были установлены соотношения между геометрическими параметрами ячейки, когда ее передаточная функция с высокой точностью может быть аппроксимирована зависимостью вида $\frac{1}{\omega}$. В частности, в работе [13] исследуется модель ЭЯ, система электроды - диэлектрические прокладки в которой представляют собой параллельные цилиндрические каналы, такие что общий поток жидкости через ячейку можно разбить на совокупность элементарных потоков. Диаметр каналов равен шагу сетки металлического электрода. Сравнив результаты данной работы, полученные при выборе паузейлевского профиля скорости гидродинамического потока в цилиндрических каналах и в случае, когда скорость жидкости не зависит от расстояния до оси цилиндрического канала, выявлено, что параболическое распределение скорости потока жидкости в канале, существенно отличающее данную постановку задачи от одномерной, имеет принципиальное значение для получения обратно пропорциональной зависимости тока от частоты внешнего сигнала в области частот выше 0.5 Гц (при использовавшихся в эксперименте параметрах ячейки: $2H=10$ мм и 20 мм – длина канала ячейки, $2a=100$ мкм – диаметр элементарного канала, $h=120$ мкм – толщина

диэлектрической прокладки, $d=50$ мкм – толщина каждого электрода). В работе [14] показывается, что именно наличие Пуазейлевского профиля скорости потока жидкости имеет принципиальное значение для получения обратно пропорциональной зависимости переменного тока от частоты внешнего сигнала в области частот выше диффузионной $\omega_D = D/\lambda^2$ (λ – расстояние между электродами, D – коэффициент диффузии).

Результатом дальнейших экспериментальных исследований [15] явился тот факт, что частотная зависимость $1/\omega$ передаточной характеристики наблюдается в диапазоне частот от диффузионной частоты ω_D , которая составляет ~ 0.04 Гц, до гидродинамической частоты $\omega_h \approx R_h S / \rho L$ (R_h – гидродинамическое сопротивление, S – площадь поперечного сечения тороидального канала, L – полная длина канала, ρ – плотность электролита), составляющей ~ 15 Гц. Выше гидродинамической частоты ω_h зависимость передаточной функции становится $1/\omega^{3/2}$ и при частотах выше 70 Гц, что отвечает частоте искажения профиля скорости, изменяется до $1/\omega^{5/2}$. В данной работе показано, что это связано с тонкой структурой строения электрода, когда становится принципиально важным обтекание электролитом отдельных проволочек, из которых изготовлен сетчатый электрод.

В отличие от предыдущих двух, последняя конфигурация наиболее удобна с точки зрения ее изготовления и последующего тиражирования.

В настоящее время разработаны вертикальные, горизонтальные датчики линейных скоростей и ускорений, а также датчики вращательных движений, в которых ЭЯ имеет геометрию и структуру аналогичную последней.

1.1.4 Влияние фонового электролита на работу и параметры электрохимического преобразователя.

Как упоминалось выше, теоретические исследования принципов работы диффузионных преобразователей начались с одномерной модели Ларкама [6, 7, 8]. В дальнейших теоретических работах [9, 10, 11] моделировались различные трехмерные конфигурации электродной ячейки, что позволило достаточно подробно описать механизмы и основные особенности преобразования сигнала в различных частотных диапазонах. В тоже время, в этих работах анализировались потоки только для электроактивных ионов, и никак не вводилось в рассмотрение изменение плотности в преобразующем канале, за которое отвечают не только активные ионы, но и фоновый электролит.

Исследованию влияния естественной конвекции на массоперенос в электрохимических системах посвящено большое количество работ [7, 16–30]. Наиболее детально изучен случай массопереноса к отдельному плоскому вертикальному электроду (второй электрод находится на столь большом расстоянии, что связанные с ним процессы не оказывают влияния на процессы вблизи рассматриваемого электрода) в режиме предельного тока [16–20, 7, 23–25, 27, 28]. В случае раствора бинарного электролита задача полностью аналогична задаче естественной конвекции неравномерно нагретой жидкости [31–33]. В случае избытка фонового электролита аналогия с тепловой конвекцией нарушается, поскольку изменения концентрации фонового электролита могут быть сопоставимы с изменениями концентрации электроактивных ионов и, следовательно, необходимо учитывать вклад в силу плавучести ионов всех сортов.

Так в работе [34] было проведено исследование массопереноса в растворе электролита с тремя сортами ионов в электрохимической ячейке квадратного поперечного сечения с вертикально расположенными электродами (Рис. 1.7). Для математического описания процесса были

использованы уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска, уравнения ионного переноса компонентов электролита, обусловленного диффузией, конвекцией и миграцией, а также условие электронейтральности раствора.

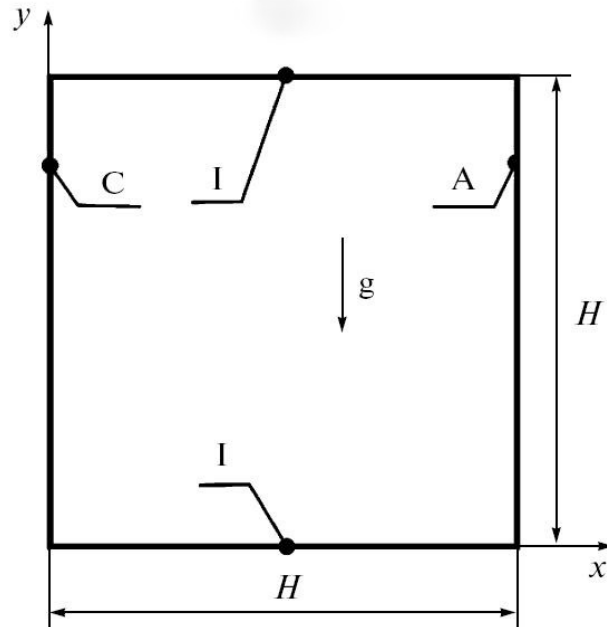


Рис. 1.7. Схема электрохимической ячейки с вертикальными электродами: А – анод, С – катод, I – стенка из диэлектрика.

Для электрохимической ячейки с вертикальными электродами (**Рис. 1.7**) указанные уравнения записываются в следующем виде [24, 25]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + (\bar{V} \cdot \nabla) \bar{V} = -\frac{1}{\rho_b} \nabla p + \nu \nabla^2 \bar{V} + \frac{\bar{g}}{\rho_b} (\rho - \rho_b) \\ \operatorname{div} \bar{V} = 0 \\ \frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \Delta c_1 + \frac{Fz_1 D_1}{RT} (\nabla c_1 \nabla \varphi + c_1 \Delta \varphi) - \bar{V} \nabla c_1 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \Delta c_2 + \frac{Fz_2 D_2}{RT} (\nabla c_2 \nabla \varphi + c_2 \Delta \varphi) - \bar{V} \nabla c_2 \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} = D_3 \Delta c_3 + \frac{Fz_3 D_3}{RT} (\nabla c_3 \nabla \varphi + c_3 \Delta \varphi) - \bar{V} \nabla c_3 \\ z_1 c_1 + z_2 c_2 + z_3 c_3 = 0 \end{array} \right. \quad (1.1.15)$$

где \bar{V} - вектор гидродинамической скорости; p - давление; ρ, ν - плотность и кинематическая вязкость электролита, соответственно; ρ_b - плотность электролита до включения тока; t - время; \bar{g} - вектор ускорения свободного падения; C_1, C_2, C_3 - концентрации ионов первого, второго и третьего видов; D_1, D_2, D_3 - ионные коэффициенты диффузии; z_1, z_2, z_3 - зарядности ионов; ϕ - потенциал электрического поля; F - число Фарадея; R - универсальная газовая постоянная; T - температура.

Реакция, протекающая в электрохимической ячейке, описывается уравнением:



где $M_1^{z_1}$ и $M_2^{z_2}$ - формульные обозначения ионов первого и второго видов, M_1 - формульное обозначение вещества, осаждающегося на электроде при разряде иона $M_1^{z_1}$; s_1, s_2 - стехиометрические коэффициенты первого и второго компонентов электролита, соответственно; $n = s_1 z_1 - s_2 z_2$ - количество электронов, переносимых в электродной реакции (1.1.16); δ_{o,s_2} - символ Кронекера, значение которого равно единице при $s_2 = 0$ и равно нулю при $s_2 \neq 0$.

Для системы уравнений (1.1.15) задавались следующие граничные условия:

- равенство нулю гидродинамической скорости на поверхности твердых электродов $\bar{V}_{x=0, x=H} = 0, \bar{V}_{y=0, y=H} = 0$

$$\bar{V}_{x=0, x=H} = 0, \bar{V}_{y=0, y=H} = 0 \quad (1.1.17)$$

- условия достижения предельного тока на катоде $c_1|_{x=0} = 0,$

$$c_1|_{x=H} = 2c_{1,b} \quad (1.1.18)$$

- закон сохранения количества вещества при протекании на электроде окислительно-восстановительной реакции ($s_2 \neq 0$) или равенство нулю потока неэлектроактивного компонента на электродах ($s_2 = 0$)

$$\left[s_2 D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{F z_1 c_1}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -s_1 D_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{F z_2 c_2}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right]_{x=0, x=H} \quad (1.1.19)$$

- равенство нулю потока неэлектроактивного компонента на электродах

$$\left(\frac{\partial c_3}{\partial x} + \frac{Fz_3 c_3}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \Big|_{x=0, x=H} = 0 \quad (1.1.20)$$

- непроницаемость горизонтальных стенок ячейки, изготовленных из диэлектрика, для всех сортов ионов:

$$\left(\frac{\partial c_k}{\partial y} + \frac{Fz_k c_k}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \Big|_{y=0, y=H} = 0, \quad k=1 \dots 3. \quad (1.1.21)$$

Система уравнений (1.1.15) решалась в предположении того, что концентрация фонового электролита значительно превышает концентрацию

электроактивного электролита: $\varepsilon = \frac{c_{1,b}}{c_{3,b}} \ll 1$.

Таким образом, подставляя решения для концентраций в формулу для плотности электролита [35]: $\rho - \rho_b = \beta_1(c_1 - c_{1,b}) + \beta_2(c_2 - c_{2,b})$, где $\beta_1 = \partial \rho / \partial c_1$, $\beta_2 = \partial \rho / \partial c_2$ - массовые коэффициенты ионов, находится зависимость плотности раствора от концентрации всех видов ионов.

В частности, методом численного моделирования были получены распределения концентрации электроактивного иона, концентрации фонового электролита и плотности раствора $KI+I_2$ (**Рис.1.8**)

В упомянутых выше теоретических и экспериментальных работах рассматривались электрохимические ячейки простой геометрической конфигурации и в стационарных условиях.

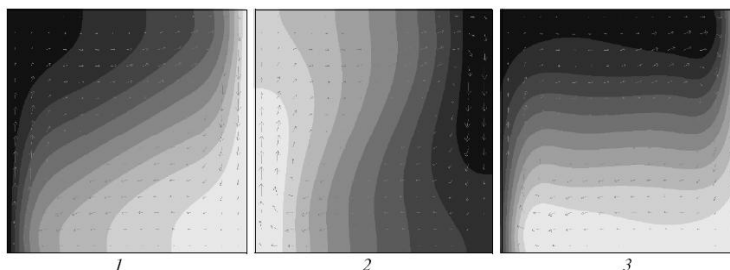


Рис.1.8. Распределение безразмерной концентрации электроактивного иона (1), концентрации эффективного электролита (2) и относительной плотности раствора $KI+I_2$ (3). Изменение оттенка серого цвета от черного к белому соответствует увеличению значения переменной от минимального до максимального значения.

В ряде последних работ [36, 37] было проведено численное моделирование процессов проходящих в ЭП с четырех электродной ячейкой (Рис.1.9), значения геометрических параметров которой близки к используемым в настоящих приборах.

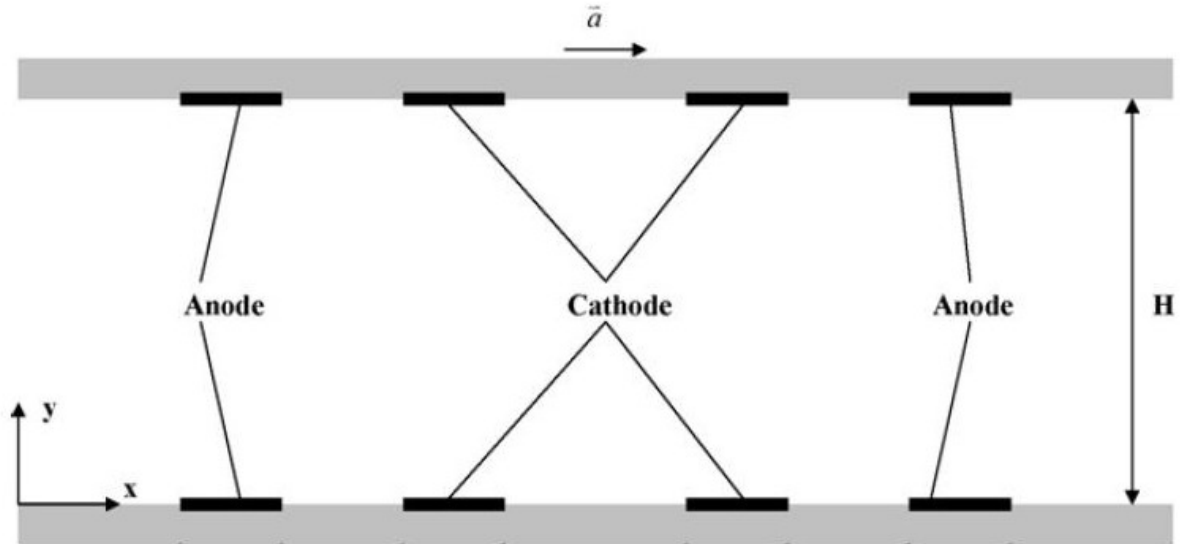


Рис.1.9. Схема 2D модели ЭЯ.

В данных работах численно решались уравнения (1.1.22) Навье-Стокса и Нернста-Планка [38] в предположении электронейтральности электролита для 2D (бесконечный горизонтальный канал) [36] и 3D (канал с прямоугольным сечением) [37] моделей ЭЯ, с расположенными на стенках канала электродами (Рис. 1.9):

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \bar{u} = 0 \\ \rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{a} \\ \frac{\partial C_k}{\partial t} + z_k m_k F \nabla \cdot (C_k \nabla \phi) - D_k \nabla^2 C_k = 0, \\ \sum_k z_k C_k = 0 \end{array} \right. \quad (1.1.22)$$

где \bar{u} - вектор скорости электролита, ρ - плотность, P - давление, μ - динамическая вязкость, \bar{a} - вектор ускорения, C_k - концентрация

соответствующего компонента, z_k - заряд, m_k - подвижность соответствующих ионов, ϕ - электрический потенциал, D_k - коэффициент диффузии соответствующих ионов, $F=9.648534 \times 10^4$ С/моль – константа Фарадея.

При решении уравнений для данной модели учитывались не только распределения всех видов ионов, находящихся в растворе, но и влияние электрического поля.

Граничные условия для решения системы уравнений (1.1.22) подбирались из следующих соображений. На поверхности электродов и диэлектрике электролит не движется и давление на этих границах находится из уравнений Навье-Стокса. Концентрация ионов слева и справа от выхода равна фоновой концентрации. Суммарный поток ионов I^+ и I^- стремится к нулю на диэлектрике и описывается уравнением Батлера-Фольмера (1.1.23) на электродах.

$$i_n = i_e \left\{ \exp \left[\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta_s \right] - \exp \left[-\frac{\beta F}{RT} \eta_s \right] \right\} \quad (1.1.23)$$

Плотность раствора высчитывалась по формуле [39]:

$$\rho = \rho_w + \sum \{c_i [B_{1i} + B_{2i}(T - 273.15) + B_{3i}c_i]\}, \quad (1.1.24)$$

где ρ_w - плотность воды, c_i – массовая доля компонента в растворе электролита в растворе, B_{ij} - массовые коэффициенты ионов, T – температура.

Для предложенных 2D и 3D моделей численными методами были получены пространственные распределения концентраций всех видов ионов, плотности электрического тока и характеристика выходного тока в зависимости от приложенной разности давлений на концах канала.

Были также получены АЧХ анодных и катодных токов (**Рис. 1.10**), которые довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе [40].

На **Рис.1.11** и **Рис.1.12** представлены некоторые полученные результаты для распределения плотности электролита и распределения концентрации всех видов ионов в рассматриваемой ЭЯ.

На **Рис. 1.11** видно, что основное падение плотности электролита происходит между анодом и катодом соответствующей пары, как в стационарном случае, так и при воздействии внешнего ускорения, в то время как плотность электролита в межкатодном пространстве отличается от плотности электролита вне преобразователя на 0,3 %. Относительно существенное перераспределение плотности электролита происходит при постоянном внешнем ускорении $a=1000 \text{ м/с}^2$ (**Рис.1.11 б**). Это связано, прежде всего с тем предположением, что жидкость практически несжимаема.

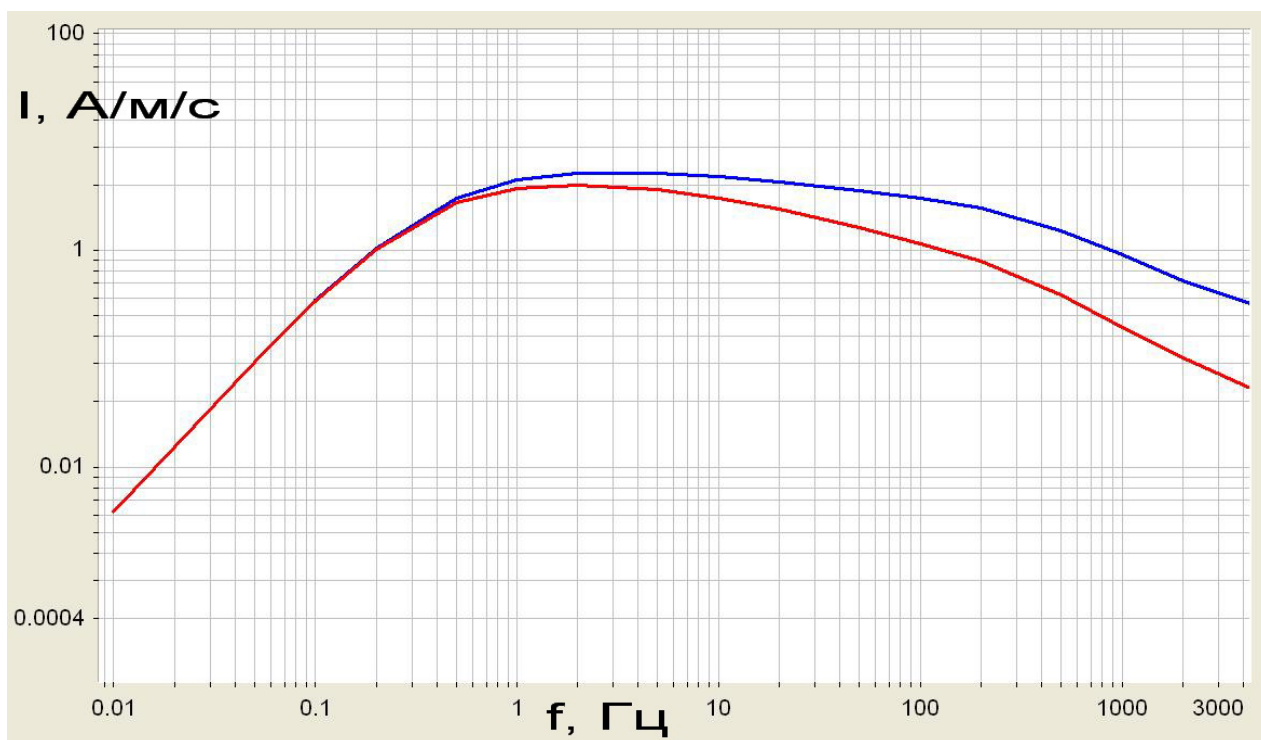
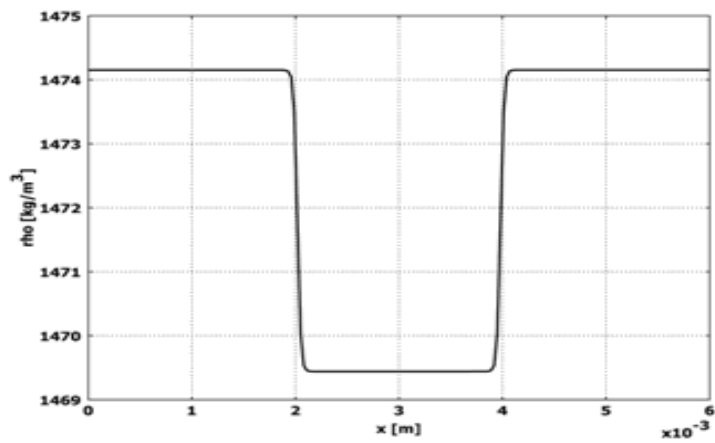
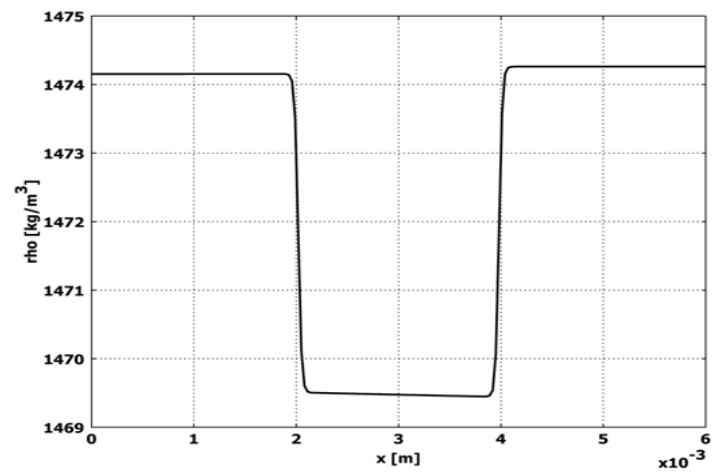


Рис.1.10. АЧХ анодного (красная кривая) и катодного (синяя кривая) токов ЭЯ.



(a)



(б)

Рис.1.11. Распределения плотности электролита: (а) – в стационарном случае, (б) – при постоянном ускорении $a=1000\text{м/с}^2$.

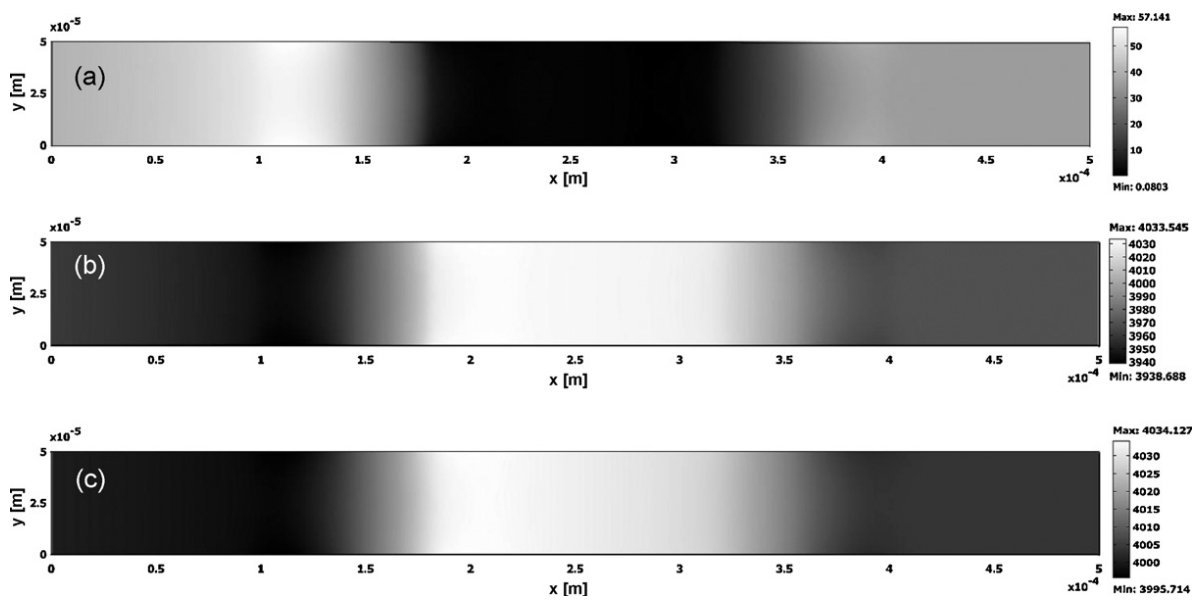


Рис.1.12. Распределение ионов на нижней поверхности канала для $\Delta P=0.2$ Pa. (а) I_3^- ; (б) I^- ; (с) K^+ .

1.2. Основные характеристики электрохимического преобразователя и методы их получения.

1.2.1. Передаточная функция электрохимического преобразователя.

Поскольку электрохимический преобразователь преобразует внешний механический сигнал в электрический ток, то следует рассмотреть передаточную функцию, которая определяется как коэффициент пропорциональности между внешним воздействием и выходным током ячейки.

Передаточные функции преобразователей на основе ЭЯ с вертикальной и горизонтальной осями чувствительности, а также ЭЯ вращательных движений определяются выражениями соответственно:

$$I = W(\omega)a(\omega), \quad (1.2.1 \text{ а})$$

$$I = W(\omega)\varepsilon(\omega), \quad (1.2.1 \text{ б})$$

где I - выходной ток, $W(\omega)$ - передаточная функция преобразователя, $a(\omega)$ - испытываемое линейными датчиками ускорение, $\varepsilon(\omega)$ - испытываемое датчиком вращательных движений угловое ускорение.

В свою очередь, полная передаточная функция всей системы выражается как:

$$W = W_{mech} \cdot W_{el-ch}, \quad (1.2.2)$$

где W_{mech} , W_{el-ch} — передаточные функции механической и электрохимической систем соответственно.

Для расчета передаточной функции механической системы можно пользоваться следующей формулой, подробно разобранный в работе [41]:

$$W_{mech} = \frac{Q}{v} = \frac{\rho L \omega^2}{\sqrt{\left(\frac{\rho L}{S_{CH}}\right)^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + R_g^2 \cdot \omega^2}}, \quad (1.2.3)$$

где Q – создаваемый измеряемым механическим сигналом объемный поток жидкости через преобразователь, v – скорость объекта, L – длина канала, S_{ch} – площадь канала, ω_0 – собственная частота механической системы, ρ – плотность электролита, $R_g = \frac{\Delta p}{Q}$ – гидродинамическое сопротивление преобразователя.

Так как электродный узел вносит основной вклад в полное гидродинамическое сопротивление системы, для всех практических вычислений следует считать, что Δp – разность давлений на краях электродного узла. Как правило, преобразователи обладают очень высоким R_g , и резонанс сильно демпфирован. В таком случае вместо (1.2.3) можно использовать следующее выражение из [42]:

$$W_{mex} = \frac{A_0}{\left(1 + \frac{\omega_{mex,1}^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\omega_{mex,2}^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (1.2.4)$$

где A_0 – чувствительность преобразователя на очень высокой частоте, $\omega_{mex,1}$ и $\omega_{mex,2}$ нижняя и верхняя частоты среза, соответственно. Обычно, основная часть частотного диапазона датчиков скорости на основе ЭП лежит между $\omega_{mex,1}$ и $\omega_{mex,2}$. Схематическое изображение W_{mex} в зависимости от частоты показано ниже на **Рис 1.7**.

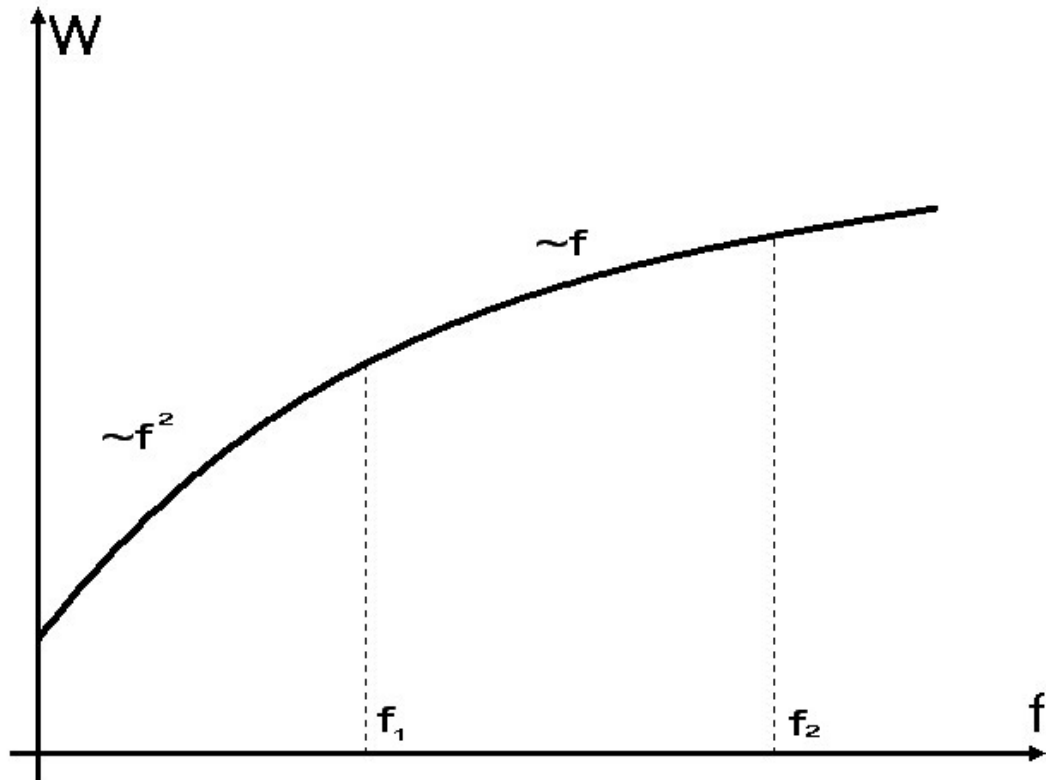


Рис. 1.7. Передаточная функция механической системы. Основная часть частотного диапазона обычно расположена между f_1 и f_2 .

Расчет передаточной функции электрохимической системы описывается системой уравнений Навье-Стокса, несжимаемости жидкости и конвективной диффузии соответственно:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \nu\Delta\vec{v} \\ \operatorname{div}(\vec{v}) = 0 \\ \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)c = D\Delta c \end{array} \right. , \quad (1.2.5)$$

где \vec{v} - скорость потока, p - давление, c - концентрация ионов активного электролита, D - коэффициент диффузии, ν - вязкость жидкости, ρ - плотность электролита.

Последнее - уравнение конвективной диффузии, в предположении, что создана высокая концентрация фонового электролита и вклад миграции, как говорилось ранее, в перенос заряда незначителен. В качестве граничных

условий обычно используется условие равенство нулю скорости жидкости на твердой поверхности, отсутствие нормальной составляющей тока на диэлектрических поверхностях, и условие для концентрации на электродах: в режиме насыщения на катодах $c=0$.

Решение системы (1.2.5) в трехмерной геометрии представляет собой очень не простую задачу и получение аналитического выражения для величины электрического тока как функции внешнего ускорения требует привлечения численных методов исследования. Совместное использование численных и аналитических методов позволяет рассчитать частотные характеристики для различных конфигураций ячеек. Выбор конкретного метода зависит от геометрии электродов и требуемой точности. Некоторые примеры решения и полученные при этом результаты представлены выше (см. разделы 1.1.3 и 1.1.4).

1.2.2. Нелинейные искажения электрохимического преобразователя.

В выходных сигналах реальных приборов всегда присутствуют нелинейные искажения, которые вызваны нелинейностью системы обработки и передачи сигнала. Эти искажения вызывают появление в частотном спектре выходного сигнала составляющих, отсутствующих во входном сигнале. Нелинейные искажения представляют собой изменения формы колебаний, проходящих через электрическую цепь, вызванные нарушениями пропорциональности между мгновенными значениями сигнала на входе системы и на ее выходе. Это происходит, когда характеристика выходного напряжения нелинейно зависит от входного. Количественно нелинейные искажения могут оцениваться двумя параметрами.

Первый – коэффициент нелинейных искажений K_n (КНИ), безразмерная величина для количественной оценки нелинейных искажений, равная отношению среднеквадратичной суммы спектральных компонентов

выходного сигнала, отсутствующих в спектре входного сигнала, к среднеквадратичной сумме спектральных компонентов входного сигнала.

Второй - коэффициент гармонических искажений K_G (КГИ), также безразмерная величина, выражающая степень нелинейных искажений устройства, равная отношению среднеквадратичной суммы высших гармоник сигнала к амплитуде первой гармоники при воздействии на вход устройства синусоидального сигнала:

$$K_G = \frac{\sqrt{U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2}}{U_1} \quad (1.2.6)$$

Данные коэффициенты связаны соотношением:

$$K_G = K_H / \sqrt{1 - K_H^2} \quad (1.2.7)$$

1.2.3. Шумы электрохимического преобразователя

Помимо расчета передаточной функции система уравнений (1.2.5) может быть использована для исследования стохастических процессов и изучения собственных шумов ЭП. В этом случае в правой части системы уравнений должны появиться стохастические силы, с соответствующими корреляционными характеристиками [43, 44].

Собственный шум является одной из основных характеристик датчиков движения. Он определяет минимально регистрируемый сигнал, который может быть обработан соответствующим преобразователем сигналов, а также ограничивает и устанавливает нижний предел для всех типов измерений. При разработке преобразователей и измерительных систем очень важно свести отношения шума к сигналу к минимуму, потому что это отношение подчас является ключевым при работе соответствующей системы с малыми сигналами.

При помощи экспериментальных результатов, полученных благодаря исследованию флуктуационных явлений нередко можно сделать выводы о механизмах различных физических явлений. Поэтому такие исследования

открывают широкие возможности для изучения физической природы тех процессов, которые определяют не только шумовые, но и не шумовые параметры и характеристики приборов.

К наиболее часто встречающимся шумам относятся: тепловой, дробовой, генерационно-рекомбинационный шум, шум, обусловленный температурными флуктуациями, а также $1/f$ (фликер-шум). Существует большое количество различных публикаций описывающих шумы в электронных устройствах, к примеру [45-50]. Однако, при разработке новых типов приборов необходимо детальное изучение шумовых процессов, оказывающих наибольшее влияние на собственный шум устройства.

До сих пор не существует единой, строгой теории шумов молекулярно-электронной системы, что обусловлено сложностью и многообразием физических механизмов, ответственных за шумы в ЭП.

С одной стороны, случайные изменения скорости свободных носителей заряда, вызванные случайным характером процессов их рассеяния, приводят к флуктуациям их локальной плотности, в результате чего появляются случайные микроскопические диффузионные токи. По этой причине в системе, содержащей свободные носители заряда, существует флуктуирующий ток, равный сумме таких микротоков, а на электрических контактах к системе возникает флуктуирующее напряжение. В условиях термодинамического равновесия оно называется тепловым или джонсоновским шумом. Более общее название – диффузионный шум. В жидкости на шум диффузионного типа накладывается естественная конвекция, также связанная с неоднородностью распределения концентрации [51].

С другой стороны, шум в ЭП может быть вызван гидродинамическими флуктуациями потока жидкости через преобразующую ячейку [52] и случайными явлениями, связанными с переносом заряда на границе раздела электрод - раствор электролита [53].

Наконец, во всех измерениях малых флуктуаций надо принимать во внимание шумы электроники, задающей рабочее напряжение на электродах преобразователя и обеспечивающей преобразование токов в электрохимической ячейке в выходное напряжение [54].

В настоящее время принято считать, что в практически используемых устройствах на основе ЭП, шумы на частотах выше нескольких Герц определяются шумами электроники, а на более низких частотах – гидродинамическими флуктуациями потока электролита через преобразующую ячейку.

Шум последнего типа подробно изучен в работе [52], где было показано, что адекватные эксперименту результаты могут быть получены, если в эквивалентной схеме преобразователя параллельно гидродинамическому сопротивлению R_g поставить источник шумового потока со спектральной плотностью:

$$\langle \theta^2 \rangle_\omega = \frac{4kT}{R_g} \quad , \quad (1.2.8)$$

где θ - объёмная скорость потока электролита.

В частности, как показано в [52], из этой модели следует, что на низких частотах спектральная плотность шума, выраженная в единицах эквивалентного ускорения, не зависит от частоты и выражается формулой:

$$\langle a^2 \rangle_\omega = \frac{4 \cdot R_g \cdot T}{\rho^2 \cdot l^2} \quad , \quad (1.2.9)$$

где ρ - плотность электролита, l - длина столба жидкости в направлении действующего ускорения.

Формула (1.2.9) была многократно подтверждена экспериментально для разных типов практически используемых приборов, имеющих гидродинамическое сопротивление $R_g \sim 10^9 \frac{H \cdot c}{M^5}$. Из нее, очевидно, следует, что снижения шумов на низких частотах можно достичь увеличением плотности и геометрических размеров, или снижением гидродинамического

сопротивления преобразователя. Однако в работах [55, 56] наглядно продемонстрировано, что зависимость собственных шумов преобразователя от указанных параметров более сложная, нежели это следует из формулы (1.2.9). Кроме того, в ходе экспериментальных исследований было установлено, что спектральная плотность шума вертикального ЭП с пониженным значением гидродинамического сопротивления $R_g \sim 10^8 \frac{H \cdot c}{M^5}$ не является частотно-независимой согласно формуле (1.2.9), а испытывает заметный подъём в сторону низких частот.

Многочисленные экспериментальные данные дают основания полагать, что в собственные шумы ЭП на низких частотах, помимо исследованного в работе [52], существенный вклад дает гидродинамический шум иного типа. Таким шумом может быть предложенный в [57] шум вихревых пульсаций локальных скоростей и давления, которые могут возникать в канале преобразователя при достаточно высоком уровне сигнала, а также при обтекании электролитом электродной системы преобразователя.

В схемах преобразования и усиления сигнала ЭП, используемых на практике, применяются операционные усилители, шумы которых определяются импедансом на входе. В работе [58] были произведены прямые измерения импеданса используемых в настоящее время электрохимических ячеек и на основании полученных данных рассчитан шум вносимый электронной схемой в общий шум ЭП. Оказалось, что шумы, вносимые сопутствующей электроникой и обусловленные импедансом электрохимической ячейки, стоящим на входе электронного каскада усиления сигнала, дают существенный вклад только на частотах выше 10 – 20 Гц для малых концентраций (0.002 – 0.01 моль/л). Для более высоких концентраций электролита и частот от 1 Гц до 10 шум электроники для всех исследованных образцов лежит существенно ниже собственного шума сенсора. Из полученных данных в работе [58] делается вывод, что на частотах выше 1 Гц собственный шум измерительных устройств на основе

ЭП обусловлен конвективными процессами в преобразующем элементе, а не шумами сопутствующей электроники, как считалось ранее.

Диффузионный перенос заряда в электрохимических системах сопровождается пространственными изменениями концентрации ионов в растворе. Поскольку локальная плотность раствора зависит от концентрации, при наличии внешнего ускорения, роль которого может играть ускорение свободного падения, в результате действия архимедовой силы в системе возникает конвективное движение электролита (естественная, или свободная конвекция), которое, в свою очередь, влияет на распределение концентрации и скорость доставки реагирующих веществ к электродам [59, 60]. Так называемый шум конвекции и возникает в результате естественной конвекции раствора электролита. Даже в отсутствии интегрального потока жидкости в канале, небольшие локальные флуктуации плотности электролита индуцируют вихревые потоки в растворе. Эти потоки вызывают дополнительный шумовой ток на выходе ЭП. Изучение влияния шумов конвекции на шумовой спектр ЭП было проведено в работе [61].

Шум конвекции довольно трудно описать аналитической зависимостью, и на настоящий момент не существует выражения описывающего данный механизм шума для всех конфигураций электродного узла. Для оценки величины шума конвекции в различных изделиях на принципах молекулярной электроники в настоящее время используется численное моделирование и экспериментальные исследования. В общем, величина шума конвекции зависит от числа Релея Ra для системы электроды-электролит:

$$Ra = \frac{g\beta\nabla c_0 d^4}{\nu D}, \quad (1.2.10)$$

g - ускорение свободного падения, ν - коэффициент кинематической вязкости, D - коэффициент диффузии ионов в растворе электролита, ρ_0 - средняя плотность раствора, $\beta = \rho_0^{-1} (\partial\rho/\partial c)_{c=c_0}$ - массовый коэффициент; d -

расстояние между электродами; ∇c_0 - градиент концентрации электроактивных ионов между электродами.

Численное моделирование и проведенные эксперименты доказали возможность снижения шума конвекции путем уменьшения числа Релея системы. Это соответствует снижению концентрации электролита и уменьшению размеров элементов преобразующей ячейки. Кроме того, существует граничное число Ra , при котором шумы конвекции увеличиваются от 3 до 10 раз в результате изменения Ra менее чем на 10%. Однако, Ra не может быть слишком малым поскольку, это означает слишком маленькие размеры ячейки и слишком низкую концентрацию электролита, что приводит к высокому гидродинамическому сопротивлению сенсора (высокий гидродинамический тепловой шум [52]) и соответственно к низкой чувствительности преобразующего элемента.

Одним из видов шумов в электролитических системах является классический дробовой шум, связанный с дискретностью переносимого заряда в результате единичного акта окислительно-восстановительной реакции. Он описывается фундаментальной теоремой Шоттки [62] и проявляется в условиях сильного отклонения от положения равновесия. Дробовой шум электрохимической ячейки, изученный в ряде работ [58, 63, 64, 65], задаётся следующим выражением:

$$\langle v_f^a \rangle = \frac{2qI}{K^2}, \quad (1.2.11)$$

где I - равновесный ток, протекающий через ячейку, K – коэффициент преобразования, q - абсолютное значение заряда проходящего через границу раздела электрод-электролит в единичном акте химической реакции на электроде.

Обычно дробовой шум не вносит существенного вклада в общий шум ЭП, однако необходимо всегда иметь в виду этот механизм шума при разработке новых конфигураций ЭП и сохранять коэффициент

преобразования достаточно высоким для заданной величины равновесного тока, чтобы избежать влияния дробового шума.

1.2.4. Методы представления шумовых процессов в электрохимическом преобразователе

1.2.4.1 Быстрое преобразование Фурье

С развитием современных компьютерных систем получила широкое распространение цифровая обработка сигналов (Digital Signal Processing). К методам DSP относятся спектральный анализ на основе быстрого преобразования Фурье (Fast Fourier Transform), а так же использование приближающих функций локализованных одновременно и в частотной и во временной областях, метод известный как вейвлет – анализ.

FFT – это метод вычисления дискретного преобразования Фурье (DFT) [66] временной последовательности дискретных объемов данных. Такие временные последовательности появляются, например, когда методами цифрового анализа изучают незатухающую волну. FFT использует тот факт, что при дискретном преобразовании Фурье огромное количество вычислений повторяются благодаря периодичности ядра DFT – $e^{-i2\pi kn/N}$ [67]. Дискретное преобразование Фурье:

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n)e^{-i2\pi kn/N} \quad (1.2.12)$$

Обозначим $W^{nk} = e^{-i2\pi kn/N}$, тогда (1.2.12) переписывается

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n)W^{nk} \quad (1.2.13)$$

Теперь $W^{(n+qN)(k+rN)} = W^{nk}$ для любых q и r , благодаря периодичности ядра.

Разобьем DFT на 2-е составляющие [67]:

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N/2-1} x(2n)W_N^{2nk} + \sum_{n=0}^{N/2-1} x(2n+1)W_N^{(2n+1)k}, \quad (1.2.14)$$

где N число элементов последовательности, обозначим четные элементы ряда $x(n)$ как x_{ev} , а нечетные как x_{od} и перепишем (1.2.14)

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N/2-1} x_{ev} W_{N/2}^{nk} + W_{N/2}^k \sum_{n=0}^{N/2-1} x_{od} W_{N/2}^{nk} \quad (1.2.15)$$

Теперь у нас есть два выражения в форме DFT

$$X(k) = X_{ev}(n) + W_{N/2}^k X_{od}(n) \quad (1.2.16)$$

Обратим внимание, что для подсчета дискретного преобразования Фурье $X(k)$ нужно подсчитать четные и не четные DFT содержащие в 2-а раза меньшее число итераций $N/2$. Используется периодичность четных и нечетных DFT (1.2.17).

$$X_{ev}(k) = X_{ev}(k - \frac{N}{2}); \quad \text{для } \frac{N}{2} \leq k \leq N-1 \quad (1.2.17)$$

Количество операций необходимых для вычисления DFT оценивается по порядку N^2 . Слишком большое число для подсчетов в реальном времени, в то время для FFT количество итераций оценивается числом $N \log_2 N$. Время вычислений и количество итераций многократно уменьшаются. Благодаря своей эффективности, FFT одинаково применяется как для спектрального анализа сигналов в реальном времени, так и анализа их записей [68].

FFT применяется в основном для создания моделей статистических ошибок по экспериментальным данным. Но алгоритм может модернизироваться для подсчета автокорреляционной функции одномерной действительной последовательности данных, или кросс-корреляции и свертки двух одномерных действительных последовательностей. Также FFT используется для подсчета спектральной плотности мощности (Power Spectral Density) одномерного действительного сигнала. Значительная эффективность FFT, относительно традиционных методов анализа, а также возможность непосредственного получения модели статистических ошибок, говорит о том, что FFT является исключительно полезным инструментом анализа данных.

1.2.4.2 Вариационные методы

Другой класс методов анализа временных последовательностей заключается в ряде вариационных методов, специально разработанных для стохастического моделирования. Главным отличием является вариационная обработка сигнала весовыми функциями, функциями окон, и т.д., Обработка сигнала включена надлежащим образом в алгоритмы для достижения определенного требуемого результата улучшения характеристик модели [69]. Наиболее распространенный – это метод Аллановской вариации [70]. Для подсчёта Аллановской функции, запись сигнала разбивается на различное количество частей характеризующихся одинаковым временем усреднения T , вариация для каждого конкретного времени усреднения определяется формулой:

$$\sigma^2(T) = \frac{1}{2 \cdot (n-1)} \sum (\Omega(T)_{k+1} - \Omega(T)_{ki})^2, \quad (1.2.18)$$

где $\sigma(T)$ - функция Аллана, $\Omega(T)$ - усреднённое значение записанного сигнала сенсора на k – й части разбиения, n – количество частей, а

$$\Omega_k(T) = \frac{1}{T} \int_{t_k}^{t_k+T} \Omega(T) dt \quad (1.2.19)$$

$$\Omega_{k+1}(T) = \frac{1}{T} \int_{t_{k+1}}^{t_{k+1}+T} \Omega(T) dt \quad (1.2.20)$$

$$\text{и } t_{k+1} = t_k + T$$

Выражение (1.2.18) представляет оценку величины квадрата вариации Аллана, качество же оценки объективно будет зависеть от числа разбиений на независимые участки, характеризующиеся одинаковым временем усреднения.

После вычислений, в двойном логарифмическом масштабе строится зависимость функции Аллана от времени усреднения.

Существует универсальное соответствие квадрата функции Аллана и спектральной плотностью мощности случайного процесса:

$$\sigma^2(T) = 4 \int_0^{\infty} df \cdot S_{\Omega}(f) \cdot \frac{\sin^4(\pi fT)}{(\pi fT)^2}, \quad (1.2.21)$$

$S_{\Omega}(f)$ - спектральная плотность мощности произвольного процесса $\Omega(T)$.

Уравнение (1.2.21) устанавливает, что Аллановская вариация пропорциональна общей мощности случайного процесса, пропущенной через фильтр с передаточной функцией $\sin^4(x)/(x)^2$. Это уравнение будет использоваться для вычисления функции Аллана по известному PSD шума. Спектральную плотность мощности любого физического случайного процесса можно подставить в интеграл и определить $\sigma^2(T)$ как функции времени разбиения (длины участка записи). Поскольку $\sigma^2(T)$ это измеримая величина, её зависимость от T , построенная в двойном логарифмическом масштабе, демонстрирует непосредственно различные типы хаотических процессов, вносящих вклад в показания сенсоров (измерительных устройств). Соответствующая Аллановская функция стохастического процесса может быть вычислена единственным образом из PSD, однако, обратной зависимости для подсчета самой спектральной плотности мощности не существует [71]. Поэтому, вычисление PSD является более универсальным методом анализа шума устройств. Из уравнения (1.2.21) очевидно, что ширина фильтра зависит от времени разбиения T . Это означает, что различные виды случайных процессов могут быть изучены посредством установки ширины фильтра, т.е. варьированием T . Таким образом, метод Аллановской вариации, обеспечивает средства для идентификации и численной оценки вклада различных механизмов шумов присутствующих в данных, получаемых от сенсора.

Рассмотрим теперь представление различных составляющих шумового процесса посредством Аллановской вариации. Подробное обсуждение этого вопроса содержится в [71, 72].

Начнем с обсуждения шумов квантования, проявляющихся при представлении аналогового сигнала в цифровом виде. Шумы квантования возникают, посредством наличия малых отличий между фактическими амплитудами выбранных точек и точек, полученных с разрешением АЦП. Спектральная плотность мощности для такого вида шума по [73] записывается в следующем виде:

$$S_{\Omega}(f) \approx (2\pi f)^2 T_z Q_z^2, \quad (1.2.22)$$

при условии, $f \ll \frac{1}{2T_z}$, T_z - рассматриваемый интервал записи, Q_z - коэффициент шума квантования. Тогда, в соответствии с формулой (1.2.21) получим:

$$\sigma(T) = Q_z \frac{\sqrt{3}}{T} \quad (1.2.23)$$

В свою очередь, полученное выражение означает, что шум квантования будет представлен на графике зависимости Аллановской функции от времени, в двойном логарифмическом масштабе, прямой линией с наклоном равным -1 . Амплитуда этого шума может быть вычислена как значение линии наклона при $T=\sqrt{3}$.

Следует отметить, что существуют различные другие механизмы шума, например фликкер шум или белый шум, выраженные в единицах угла, приводящие к аналогичной зависимости функции Аллана от времени разбиения. А также следует отметить, что шумы квантования имеют малое время корреляции, или довольно широкую частотную полосу. Шум с широкой полосой можно обычно отфильтровать, поскольку интерес обычно представляют узкополосные сигналы сенсоров скорости.

Высокочастотный шум, имеющий время корреляции существенно меньшее исследуемого отрезка записи сигнала может составлять шум называемый шумом произвольного ухода угла (для измерителей угловой скорости, Angle Random Walk) или шумом произвольного ухода скорости (для измерителей углового ускорения, Velocity Random Walk). Тем не менее,

большинство источников такого вида шума может быть устранено соответствующим моделированием [69]. Виды шума, обозначенные посредством ARW (или VRW), характеризуются спектром белого шума на выходе измерителя. В отсутствии соответствующего учета, этот вид шума может вносить наибольшие погрешности в показания измерительных устройств [74].

В соответствии с вышесказанным и исходя из общепринятых стандартов [69], спектральная плотность мощности этих шумов выражается:

$$S_{\Omega}(f) = Q^2, \quad (1.2.24)$$

где Q – коэффициент произвольного дрейфа угла (скорости), соответственно:

$$\sigma(T) = \frac{Q}{\sqrt{T}} \quad (1.2.25)$$

Таким образом, наклон кривой вариации Аллана для этих шумов в двойном логарифмическом масштабе принимает значение $1/2$, а соответствующее значение Q можно найти непосредственно из графика при значении времени усреднения равном 1.

Происхождение шума, обычно фигурирующего в техническом описании любого инерциального измерителя под названием стабильность нулевого смещения (Bias Instability), обычно обусловлено электроникой, или другими компонентами сенсора подверженными случайным колебаниям [72]. Благодаря своей низкочастотной природе, на записи сигнала этот вид шума проявляется виде случайных изменений величины нулевого смещения сигнала. Поведение спектральной плотности мощности обусловленной воздействием этого типа шума в соответствии с [69] выражается как:

$$S_{\Omega} \begin{cases} \frac{B^2}{2\pi f}, f \succ f_0 \\ 0, f \prec f_0 \end{cases} \quad (1.2.26)$$

где B - это коэффициент нестабильности, а f_0 - частота среза. Соответствующие выражения для Аллановской функции:

$$\sigma(T) \rightarrow \begin{cases} 0, T \ll 1/f_0 \\ 0.664B, T \gg 1/f_0 \end{cases} \quad (1.2.27)$$

Таким образом, функция Аллана в двойном логарифмическом масштабе должна предстать кривой состоящей из участка с положительным наклоном равным 1 и участка с нулевым наклоном. На практике же шум дрейфа нулевого смещения, и в особенности его высокочастотная часть, могут «забиваться» другими видами шума.

Еще один из существующих механизмов шумов фигурирует во многих технических описаниях инерциально измерительных систем под названием произвольного ухода скорости (ускорения) или Rate Random Walk. В соответствии с принятыми стандартами спектральная плотность мощности этого типа шума выражается зависимостью [69]:

$$S_{\Omega}(f) = \left(\frac{K}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{f^2}, \quad (1.2.28)$$

где K – коэффициент произвольного ухода скорости. Для функции Аллана имеем выражение:

$$\sigma(T) = K \sqrt{\frac{T}{3}}, \quad (1.2.29)$$

Значит, этот вид шума должен присутствовать на графике вариации Аллана в виде прямой с положительным наклоном $\frac{1}{2}$, а значение K можно определить как значение этой прямой при $T=3$.

Таким образом, в сигнале измерительного прибора могут присутствовать различные виды шума, однако, многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что различные типы шума доминируют в различных областях времен усреднения. Это позволяет с легкостью идентифицировать тип шума преобладающий в показаниях сенсора. Стоит также отметить, что на графике Аллановской характеристики не будет резко обозначенной границы перехода от одного типа шума к другому [75].

В действительности, оценка Аллановской вариации основана на анализе конечного числа независимых отрезков, которые могут быть сформированы из любой ограниченной последовательности данных. Аллановская вариация любого вида шума оценивается с использованием полного числа отрезков заданной длины, на которые можно разделить запись сигнала. По мере увеличения количества независимых отрезков разбиения, достоверность оценки Аллановской вариации растет.

Таким образом, одним из наиболее популярных методов моделирования ошибок инерциально-навигационных измерителей является метод Аллановской вариации. Если в эксперименте известны общее количество точек массива данных и частота опроса системы, с легкостью в соответствии с (1.2.18) можно найти функцию Аллана. Построенная в двойном логарифмическом масштабе Аллановская кривая дает возможность простой и быстрой интерпретации действующих в системе шумов.

Глава 2. Амплитудно- и фазо-частотные зависимости электродных токов чувствительного элемента электрохимического преобразователя параметров движения.

2.1 Введение.

Теоретические и экспериментальные исследования динамических характеристик электрохимических преобразователей (ЭП), таких как передаточная функция, нелинейные искажения и шумовые характеристики, имеют исключительно важное практическое значение. Теоретическая модель, адекватно описывающая экспериментально полученные данные, позволяет выявить какие процессы в ЭЯ и какие параметры ЭЯ влияют на те или иные характеристики конечного прибора.

В настоящее время приборы на основе молекулярно-электронной технологии уже широко применяются в таких областях как сейсмология, геологоразведка и мониторинг зданий и сооружений. Принципиальной задачей, решение которой позволит осуществить продвижение приборов на основе молекулярной электроники, например, в перспективную область систем инерциальной навигации, является расширение частотного диапазона измерений до 500 - 600 Гц.

Экспериментальные исследования передаточных функций электрохимических преобразователей линейных ускорений и акселерометров вращательных движений, где в качестве чувствительного элемента используется электрохимическая ячейка, показали, что с ростом частоты внешнего сигнала увеличивается разность фаз между анодными и катодными сигнальными токами (фоновый ток исключался) и достигает значения π на частотах порядка 80-100 Гц. Так же возникает увеличивающаяся с ростом частоты разница АЧХ анодного и катодного токов. Подобного результата не дает ни одна из существующих теоретических моделей. В дальнейшем под сигнальным током мы будем понимать ту часть выходного тока

преобразующего элемента, которая пропорциональна скорости движения электролита.

Основополагающая теория Ларкама [76, 77], которая фактически развита в предположении бесконечных размеров преобразующего элемента и абсолютно проницаемыми электродами, оказывается не в состоянии объяснить наблюдающегося поведения частотных характеристик электродных токов. Более того, теория приводит к однозначному выводу о постоянстве сдвига фаз между анодным и катодным сигнальными токами, а также их равенстве. Как это следует из работ [13, 14] решение уравнения конвективной диффузии в трехмерной геометрии и граничных условиях, аналогичных граничным условиям в одномерной задаче с бесконечной геометрией, также не объясняет наблюдаемые экспериментальные результаты. Исследованию частотных характеристик передаточной функции пространственно ограниченной электрохимической ячейки и посвящена данная глава.

2.2. Экспериментальная установка.

Измерения динамических характеристик проводились с помощью специального устройства – калибратора, который представляет собой сложную электронно-механическую установку.

Основной частью калибратора является платформа толщиной 12.7 мм, длиной 600 мм и шириной 400 мм, которая весит свыше 60 кг и подвешена на торсионе. Особое внимание было уделено обеспечению как статической, так и динамической жесткости конструкции в рабочем диапазоне частот для обеспечения минимизации влияния явления резонанса.

Схема калибровочного стола представлена на **Рис. 2.1**: 1 - платформа с надстройкой и усиливающими элементами; 2 - линейные двигатели (динамики); 3 - прецизионные дифференциальные индуктивные датчики перемещения; 4 - электронные схемы датчиков перемещения; 5 -

двухканальный усилитель мощности; 6 - электронные схемы системы автоматического регулирования; 7 - электронная плата прецизионного генератора инфра-низких частот, подключаемая к шине главного управляющего компьютера; 8 – система сбора данных (16-канальная, 12-разрядная система сбора данных L-card; 8-канальная 16-разрядная система сбора данных National Instruments); 9 - управляющий компьютер; 10 - вертикальный калибруемый акселерометр; 11 - горизонтальный калибруемый акселерометр или акселерометр вращательных движений.

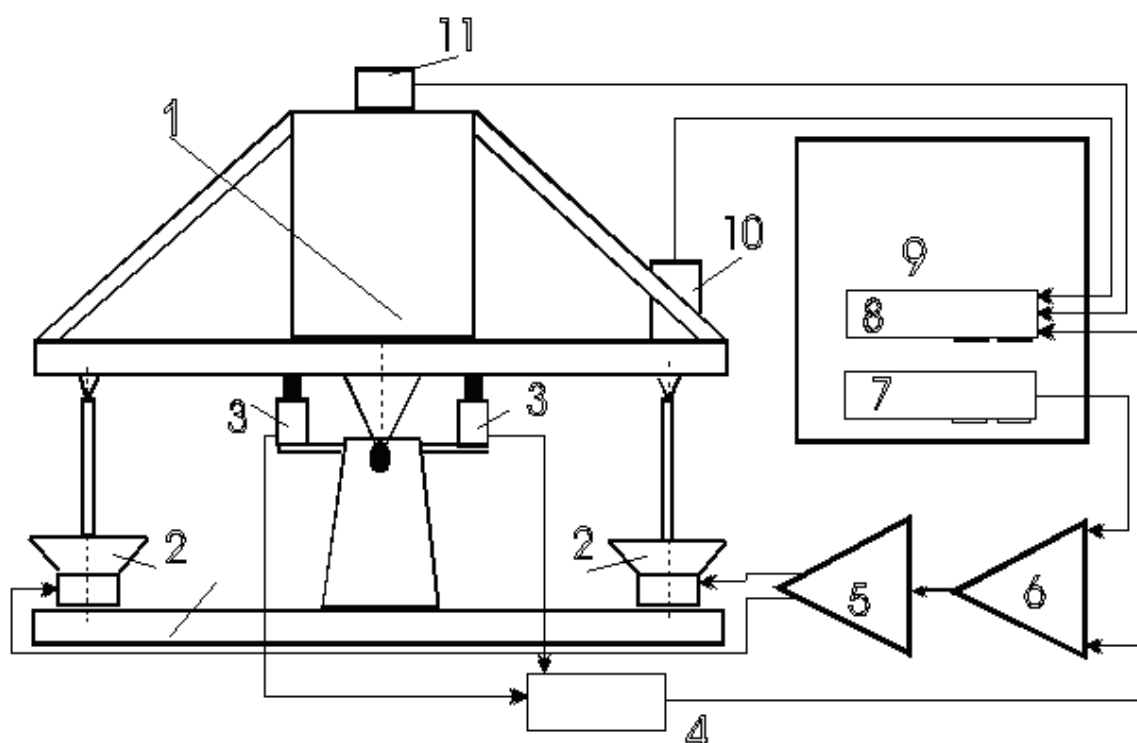


Рис. 2.1 Схема экспериментальной установки.

Пара соответствующим образом модифицированных, мощных (250 Ватт) низкочастотных электродинамиков, работающих в противофазе, раскачивают платформу, к которой они подсоединены тягами через бесфрикционные сочленения. Эти динамики приводятся в действие от мощного звукового усилителя.

Синусоидальные колебания задаются АЦП (L-card или NI). Измерение действительного перемещения платформы происходит с помощью прецизионных дифференциальных индуктивных датчиков перемещения. Сигналы как с датчиков смещения, так и с калибруемых приборов записываются многоканальной системой сбора данных на базе АЦП (L-card, NI).

Обработка данных и получение амплитудо- и фазочастотных зависимостей осуществляется с помощью программного пакета DADiSP, который позволяет в автоматическом режиме, зная геометрические параметры калибратора и коэффициент преобразования датчика смещения платформы, находить отношение спектров действующих синусоидальных сигналов и регистрируемых сигналов с исследуемого датчика, тем самым получая частотные характеристики прибора.

2.3 Экспериментальные данные.

В рамках поставленной задачи были изготовлены 3 образца ЭП горизонтальных движений, каждый из которых представляет собой керамический корпус с тороидальным каналом квадратного сечения, заполненный наполовину раствором электролита и помещенной в него ЭЯ (**Рис. 1.2.с**). Внешние диаметры ЭП составляли 1,5 см, 3 см и 8 см. Межэлектродное расстояние составляло 120 мкм.

Датчики закреплялись на калибраторе. Затем последовательно велась регистрация сигналов исследуемых ЭП и датчиков смещений на каждой частоте гармонических колебаний из набора 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 16, 20, 24, 32, 40, 50, 60, 80 и 100 Гц. Снимались значения токов с каждого из электродов путем регистрации напряжения на резисторах R (**Рис.2.2**) в первом каскаде сопутствующей электроники. Снимаемый сигнал подавался на вход системы сбора данных.

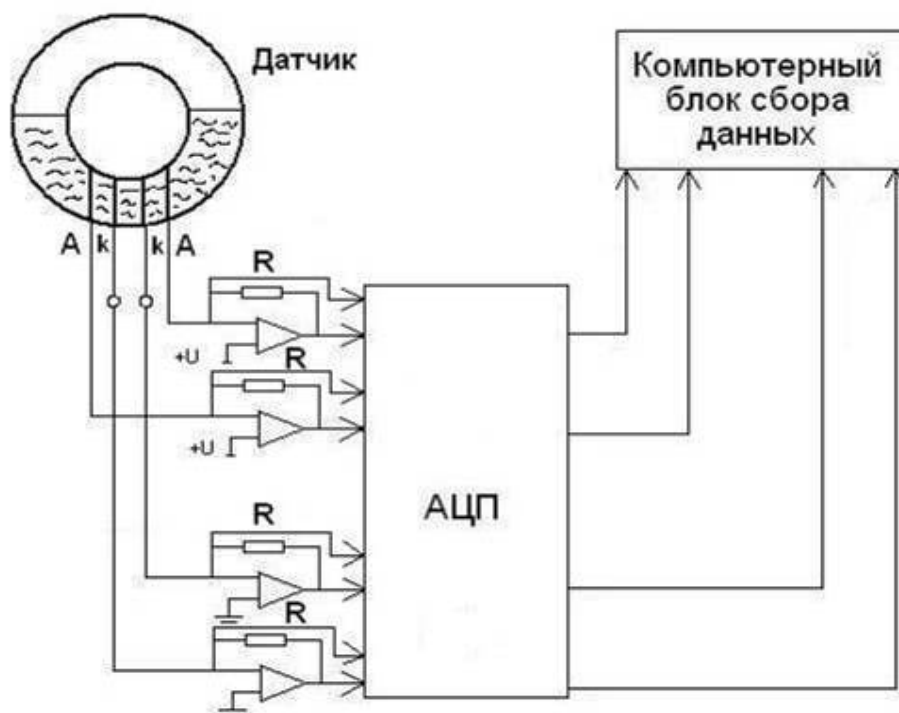


Рис.2.2 Схема эксперимента.

Для проверки отсутствия каких-либо утечек измеряемых токов и накопления заряда в ЭЯ был проведен ряд экспериментов по измерению суммы электродных токов. Частота внешнего воздействия изменялась от 0 Гц (стационарное положение) до 90 Гц. При величине фоновых токов электродов ~ 200 мкА сигнальные токи составляли до 60 мкА (**Рис. 2.3**). Во всем частотном диапазоне сумма электродных токов составляет < 1 мкА, что не превосходит 0,5 % от значения фонового тока. Векторная сумма сигнальных токов, учитывающая амплитудно-частотную характеристику совместно с фазо-частотной характеристикой каждого электрода, составляет не более 0,5 % сигнального тока в диапазоне частот внешнего воздействия от 0,01 Гц до 40 Гц. Сумма же токов одной электродной пары (анод-катод) равна нулю только в стационарном случае, при внешнем воздействии эта сумма осциллирует около нуля с амплитудой ~ 15 мкА, причем сумма токов второй электродной пары осциллирует с равной амплитудой в противофазе с суммой токов первой (**Рис. 2.4**). Отрицательные значения токов определяют направления течения этих токов относительно друг друга. Также стоит

отметить, что сдвиг фаз между анодными токами и сдвиг фаз между катодными токами равен π во всем частотном диапазоне. По этим экспериментальным данным можно сделать вывод, что в ЭЯ отсутствуют какие-либо существенные утечки и накопление заряда, влияющие на частотные характеристики приборов.

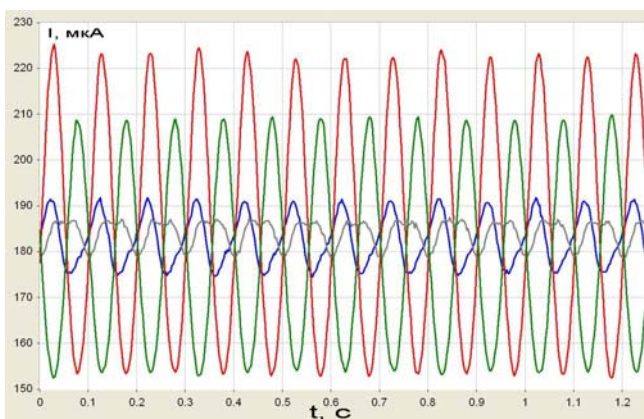


Рис.2.3. Токи электродов одного горизонтального ЭП (8 см) при частоте внешнего воздействия 10 Гц. Синий и красный сигнал – анод и катод одной электродной пары соответственно; серый и зеленый – анод и катод второй электродной пары соответственно.

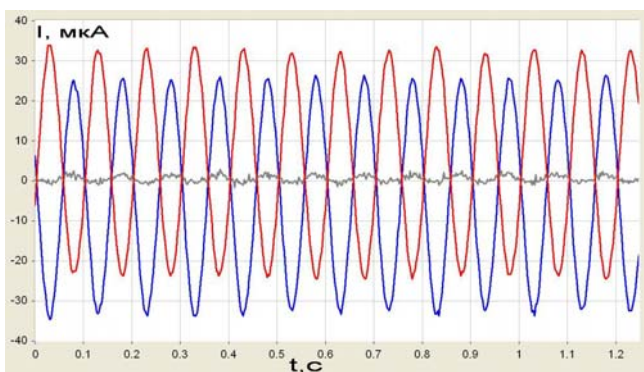


Рис.2.4. Токи электродных пар (красный и синий сигналы) и суммарный ток (серый сигнал), протекающий в ЭП (8 см).

Зная амплитудно- и фазо-частотную характеристику воздействующего сигнала и сигнальные токи электродов, с помощью стандартного программного пакета DADiSP были получены амплитудно- и фазо-частотные характеристики электродов исследуемых линейных горизонтальных датчиков.

Как видно из представленных данных (**Рис. 2.5**) с ростом частоты сдвиг фаз между анодным и катодным током увеличивается и асимптотически стремится к π на частотах ~ 100 Гц. Характер частотной зависимости не зависит от размеров преобразователя.

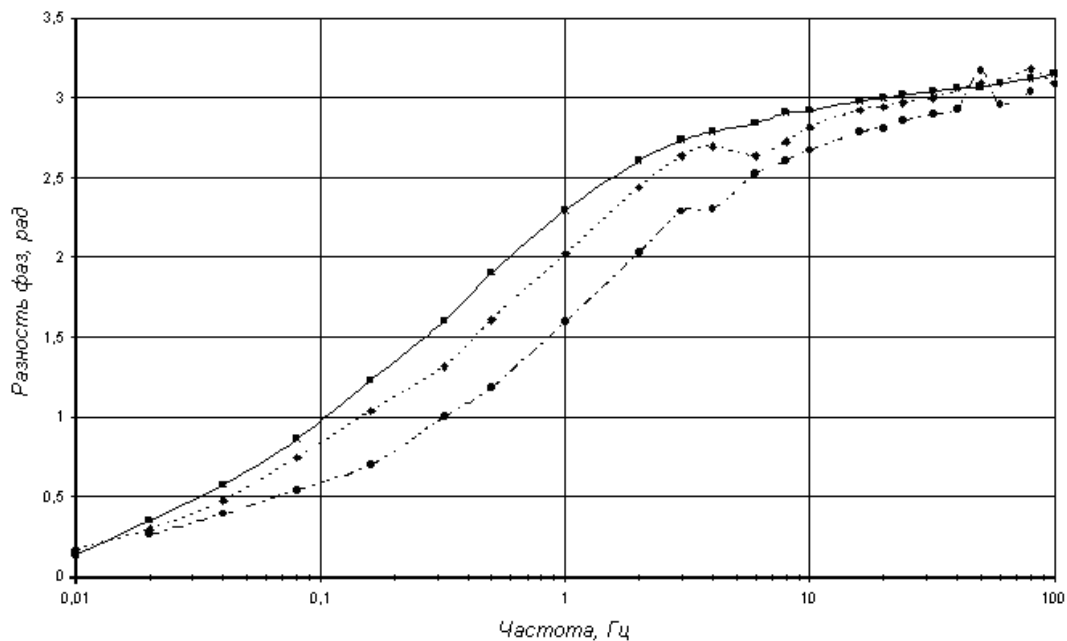


Рис. 2.5. Разности ФЧХ анодных и катодных токов датчиков горизонтальных движений: сплошная кривая - датчик диаметром 3 см, пунктирная кривая - датчик диаметром 8 см, штрихпунктирная кривая - датчик диаметром 1,5 см.

На **Рис. 2.6** представлены АЧХ анодных и катодных токов исследуемых датчиков горизонтальных движений, выраженные в единицах В/м/с. Видно, что на низких частотах АЧХ анодов и соответствующих катодов стремятся друг к другу, а с ростом частоты АЧХ анодного тока уменьшается, относительно катодного.

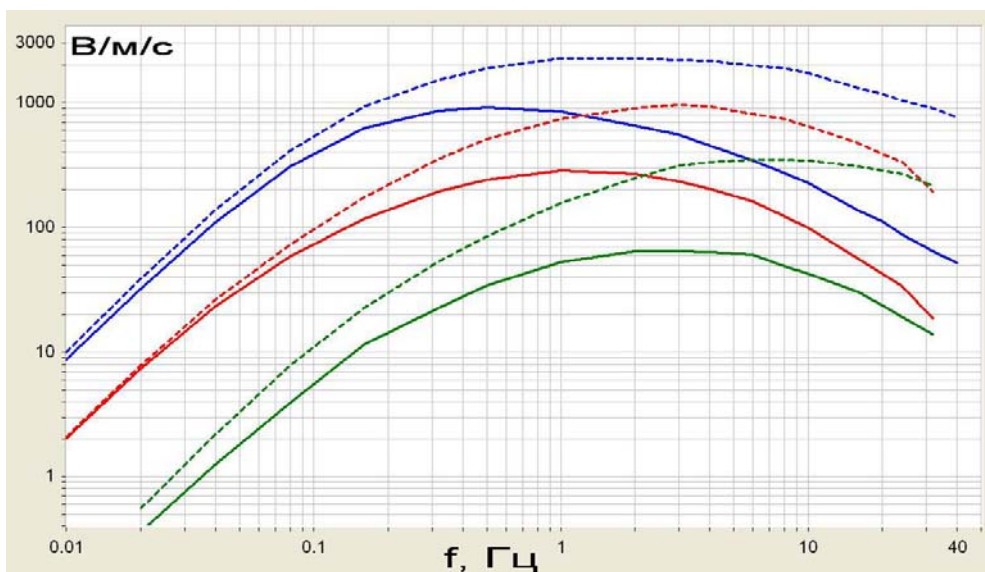


Рис. 2.6. АЧХ анодных (пунктирные кривые) и катодных (сплошные кривые) токов датчиков горизонтальных движений. Кривые одного цвета соответствуют одному и тому же датчику – синяя датчику диаметром 8 см, красная – 3 см, зеленая – 1.5 см.

Полученные противоречия между экспериментом и теорией [6, 8, 77] требуют существенной доработки последней. В связи с чем была разработана теоретическая модель ЭЯ и получены решения уравнения конвективной диффузии в рамках этой модели.

2.4. Теоретическая модель.

Теоретический анализ уместно начать с рассмотрения одномерной модели ЭП, как это сделано в работе [6]. На **Рис. 2.7** изображена схема четырёх электродной ячейки, представляющей собой ограниченный вдоль оси чувствительности канал длиной $2h$ и расстоянием a между электродами. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только одной пары электродов: из-за симметрии системы относительно прямой DD' , понятно, что уравнения для другой пары электродов будут аналогичны с учетом преобразования симметрии.

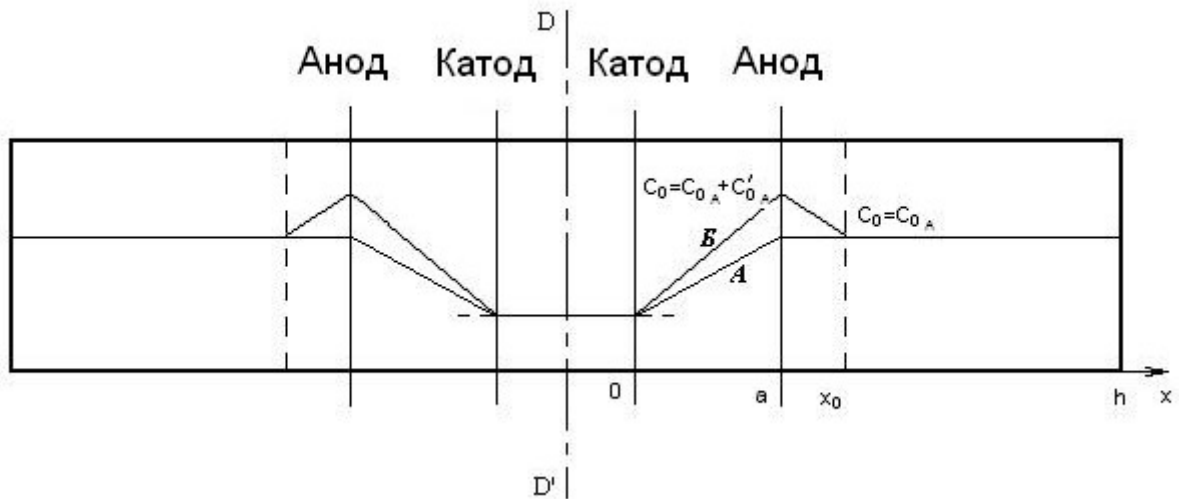


Рис. 2.7. Схема четырёх электродной ячейки и распределение концентрации в объеме канала: **А.** Распределение в Ларкамовской модели, для бесконечного канала, **Б.** Распределение для ограниченного канала в рамках предложенной модели.

Перенос носителей заряда в электрохимической ячейке описывается уравнением конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C - (\bar{V}, \nabla C), \quad (2.4.1)$$

где C - концентрация активных ионов электролита, D - коэффициент диффузии, \bar{V} - скорость жидкости. Предполагается, что последняя изменяется по гармоническому закону: $V = V_0 e^{i\omega t}$, $\omega = 2\pi f$.

Уравнение (2.4.1) само по себе является нелинейным, и найти его точное аналитическое решение не представляется возможным. Поэтому обычно проводят линеаризацию [78, 76], раскладывая концентрацию по степеням скорости и ограничиваясь первым членом ряда:

$$C = C_0 + C_1 \cdot e^{i\omega t}, \quad C_1 \propto V^1 \quad (2.4.2)$$

Для известного распределения концентрации, токи через электроды могут быть найдены согласно выражению:

$$I_{\text{эл-}\partial a} = - \oint_{S_{\text{эл-}\partial a}} (\nabla C, \bar{n}) q D dS, \quad (2.4.3)$$

где q – заряд, переносимый через электрод в единичной реакции, $S_{\text{эл-}\partial a}$ - площадь электрода, \bar{n} - вектор нормали к поверхности электрода.

Таким образом, подставляя выражение (2.4.2) в (2.4.3), для тока, протекающего через электрод, получим:

$$I_{\text{эл-}\partial a} = I_{0\text{эл-}\partial a} + I_{1\text{эл-}\partial a} \cdot e^{i\omega t}, \quad (2.4.4)$$

где $I_{0\text{эл-}\partial a} = \oint_{S_{\text{эл-}\partial a}} (\nabla C_0, \bar{n}) q D dS$ - фоновый ток, $I_{1\text{эл-}\partial a} = \oint_{S_{\text{эл-}\partial a}} (\nabla C_1, \bar{n}) q D dS$ - сигнальный ток. В дальнейшем будем под I_K и I_A подразумевать только сигнальные токи катода и анода соответственно.

В стационарном случае уравнение для фоновой концентрации будет иметь вид:

$$\Delta C_0 = \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2} = 0 \quad (2.4.5)$$

Граничные условия к уравнению (2.4.5) зависят от геометрии задачи. Важно отметить, что в работе [78] рассматривался бесконечный канал ($h \rightarrow \infty$, см. **Рис. 2.7**), в результате чего решение (2.4.5) приводило к

следующему распределению C_0 , показанному на **Рис. 2.7** (кривая A). Таким образом, в рассматриваемом случае:

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = \begin{cases} B, & 0 \leq x \leq a, \\ 0, & a \leq x \leq h, \\ 0, & x \leq 0. \end{cases} \quad (2.4.6)$$

где

$$B = \frac{C_{0_A}}{a}, \quad (2.4.7)$$

a - расстояние между анодом и катодом, C_{0_A} - значение фоновой концентрации на аноде.

Подстановка результата (2.4.6), (2.4.7) в линеаризованное уравнение конвективной диффузии:

$$i\omega C_1 = D\Delta C_1 + V \frac{\partial C_0}{\partial x}, \quad (2.4.8)$$

с граничными условиями, принятыми в работах [6, 76]:

$$\begin{cases} C_1|_{x=0} = 0, \\ C_1|_{x=a} = 0. \end{cases} \quad (2.4.9)$$

дает следующее выражение для катодных и анодных токов:

$$I_{\kappa} = SqD\lambda \cdot \left(\frac{VB}{i\omega} \cdot \frac{(1 - ch(\lambda a))}{sh(\lambda a)} \right), \quad (2.4.10)$$

$$I_A = SqD\lambda \cdot \left(\frac{VB}{i\omega} \cdot \frac{(1 - ch(\lambda a))}{sh(\lambda a)} \right), \quad (2.4.11)$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} = (i+1)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}$.

Как следует из формул (2.4.10) и (2.4.11) анодные и катодные токи совпадают по амплитуде и фазе независимо от частоты, что противоречит опытным данным. В эксперименте наблюдается совпадение токов по фазе и амплитуде лишь на малых частотах. А с повышением частоты внешнего воздействия растет различие токов и по амплитуде и по фазе.

В работе [10] было показано, что для канала конечной длины h , распределение фоновой концентрации C_0 будет выглядеть, как показано на **Рис. 2.7** (кривая **B**), т.е. на аноде существует некоторая, исчезающая при h стремящемся к бесконечности, постоянная добавка C'_{0_A} к концентрации C_{0_A} , в пространстве за анодом спад концентрации до значения C_{0_A} происходит в характерной области $x_0 - a$.

Чтобы удовлетворять уравнению (2.4.5), в одномерном случае спад концентрации должен носить линейный характер:

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = \begin{cases} B, & 0 \leq x \leq a, B > 0, \\ A, & a \leq x \leq x_0, A \leq 0, \\ 0, & -a/2 \leq x \leq 0, x \geq x_0. \end{cases} \quad (2.4.12)$$

Значения постоянных A и B вычисляются по следующим формулам:

$$B = \frac{C_{0_A} + C'_{0_A}}{a} > 0, \quad (2.4.13)$$

$$A = -\frac{C'_{0_A}}{x_0 - a} \leq 0. \quad (2.4.14)$$

Граничные условия к уравнению (2.4.8) теперь выбираются следующим образом:

$$\begin{cases} C_1|_{x=0} = 0, \\ C_1|_{x=a-0} = C_1|_{x=a+0}, \\ C_1|_{x=x_0} = 0, \\ \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x=x_0} = 0. \end{cases} \quad (2.4.15)$$

Второе условие системы граничных условий (2.4.15) отвечает непрерывности сигнальной концентрации на аноде, третье и четвертое – непрерывности, как сигнальной концентрации, так и её производной на границе области спада, соответственно.

Решение задачи о нахождение токов с использованием соотношения (2.4.3) приводит к результату:

для тока анода $I_A + I_{A\text{добавка}}$:

$$I_A = \oint_{S_{A-0}} -(\nabla \tilde{N}_1, \bar{n}) q D dS = +\nabla \tilde{N}_1|_{x=a-0} S_A q D, \quad (2.4.16)$$

$$I_{A\text{добавка}} = \oint_{S_{A+0}} -(\nabla C_1, \bar{n}) q D dS = -\nabla C_1|_{x=a+0} S_A q D, \quad (2.4.17)$$

$$I_A = S q D \lambda \cdot \left(\frac{VB}{i\omega} \cdot \frac{(1 - ch(\lambda a))}{sh(\lambda a)} - \frac{\delta(\omega) \cdot ch(\lambda a)}{sh(\lambda a)} \right), \quad (2.4.18)$$

$$I_{A\text{добавка}} = -S q D \lambda \cdot \frac{VA}{i\omega} \cdot (e^{\lambda(x_0-a)} - e^{\lambda(a-x_0)}). \quad (2.4.19)$$

Аналогично для тока катода:

$$I_K = S q D \lambda \cdot \left(\frac{VB}{i\omega} \cdot \frac{(1 - ch(\lambda a))}{sh(\lambda a)} + \frac{\delta(\omega)}{sh(\lambda a)} \right), \quad (2.4.20)$$

где введено обозначение $\delta(\omega) = -\frac{1}{2} \frac{VA}{i\omega} e^{\lambda(a-x_0)} - \frac{1}{2} \frac{VA}{i\omega} e^{\lambda(x_0-a)} + \frac{VA}{i\omega}$.

Сравнивая результаты (2.4.10, 2.4.11) и (2.4.18, 2.4.19, 2.4.20), можно сделать вывод, что модификация граничных условий на аноде приводит к дополнительным слагаемым (второе слагаемое в скобках (2.4.20) для катодного тока, и второе слагаемое в скобках (2.4.18) и выражение (2.4.19) для анодного тока). Как показывает анализ, именно эти слагаемые и обуславливают появление частотно зависимого сдвига фаз в сигнальных токах, который показан на **Рис. 2.8**. С количественной точки зрения - частотная зависимость сдвига фаз между анодным и катодными токами во многом зависит от параметров распределения фоновой концентрации, а именно от соотношения постоянных A и B и характерного размера области спада концентрации за анодом x_0-a . Последнее, в силу (2.4.14), может быть заменено величиной добавки C'_{0A} (см. **Рис. 2.7** кривая **Б**).

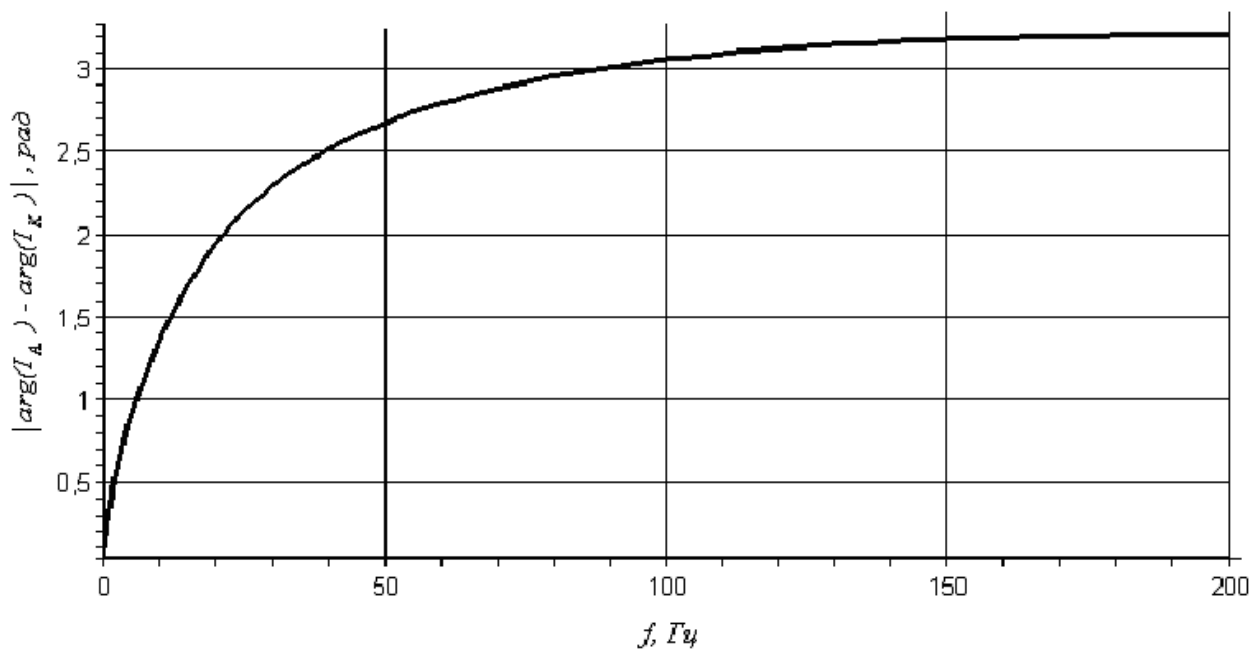


Рис. 2.8. Разность фаз анодного и катодного сигнальных токов для одномерной модели ЭП с модифицированными граничными условиями на аноде.

Так при подстановке в уравнения (2.4.18, 2.4.19, 2.4.20) значений параметров, характерных для преобразователей, на базе которых проводился эксперимент, а именно: $a = 120 \text{ мкм}$, $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $V = 0.1 \text{ мм/с}$, $S = 0.25 \text{ см}^2$, $n = 0.01 \text{ моль/л}$, и значениях $A/B \approx -2.5$, $C'_{0_A} \approx 0.1 \cdot C_{0_A}$, разность фаз сигнального катодного и анодного токов достигает значения π на частотах $f \sim 80 \text{ Гц}$ (см. **Рис.2.8**).

На **Рис. 2.9** и **Рис. 2.10** показаны вычисленные при указанных параметрах амплитудные значения катодного и анодного токов и их отношение в зависимости от частоты воздействия при $A/B = -0.1$. Из представленных результатов видно, что на низких частотах токи ведут себя одинаково и их отношение постоянно и составляет $\sim 1,01$. На частотах выше $0,1 \text{ Гц}$ катодный ток увеличивается по сравнению с анодным. Это происходит до частоты 20 Гц . На более высоких частотах модель выходит за рамки применимости, связанными со слишком упрощающими предположениями, принятыми при решении уравнения конвективной диффузии.



Рис. 2.9. АЧХ анодного (красная кривая) и катодного (синяя кривая) токов пространственно ограниченной ЭЯ.



Рис. 2.10. Отношение катодного к анодному току пространственно ограниченной ЭЯ.

Предложенная модель частично объясняет различное поведение сигнальных токов анода и катода с ростом частоты. Основным результатом, полученным здесь, является доказательство того, что именно

модернизированные граничные условия на электродах, дают теоретические результаты, частично совпадающие с экспериментальными данными. А также, стало очевидным, что при постановке граничных условий необходимо учитывать не только геометрические свойства ЭП, но и особенности процессов переноса на границе электрод-электролит.

Наиболее точный подход для описания переноса заряда через границу раздела фаз в результате электрохимических реакций основывается на соотношении Баттлера-Волмера [79]. В этом случае, уравнения переноса заряда должны учитывать перенос ионов всех видов, а не только электроактивных, как это делалось выше. Такой подход был развит в работах [36, 37] по численному моделированию процессов переноса и распределения компонентов электролита в ЭП, где, в частности, были получены частотные зависимости электродных токов (**Рис. 1.10**), которыми мы воспользуемся для интерпретации полученных экспериментальных данных.

Построим зависимости (**Рис. 2.11**) от частоты воздействия отношения катодного к анодному току для экспериментальных данных и для полученных численным методом.

Экспериментальная и численная зависимости достаточно хорошо ложатся друг на друга вплоть до частот ~ 10 Гц. Различия на более высоких частотах обусловлены, по-видимому тем, что численная модель не учитывает мелкомасштабных деталей электродов преобразующей структуры, проявляющихся именно в высокочастотной области.

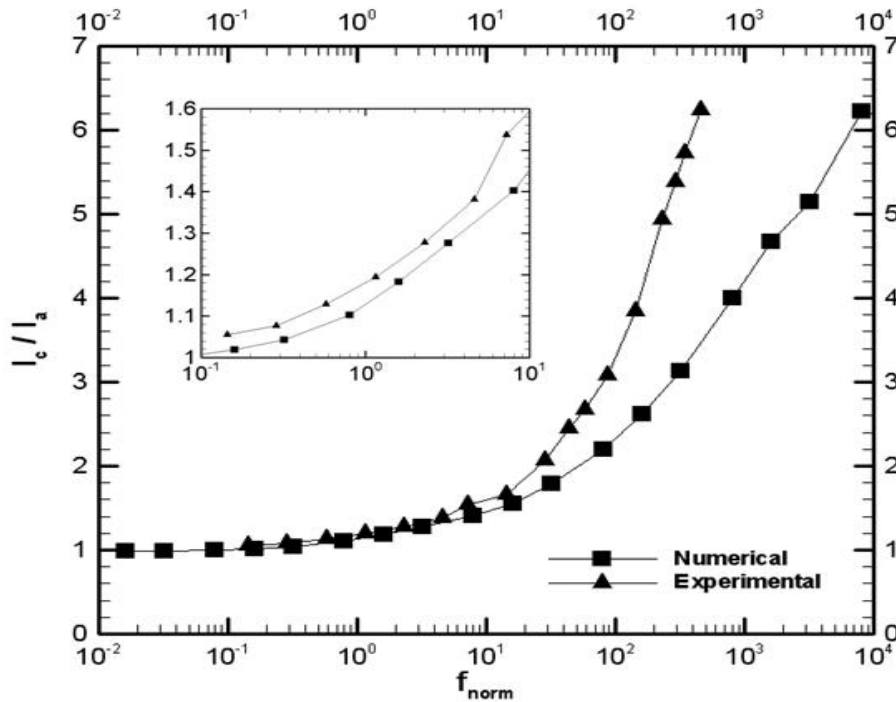


Рис. 2.11. Отношения катодного к анодному току для экспериментальных данных и для полученных численным методом.

Для проверки гипотезы, что наблюдаемый эффект связан с изменениями анодной концентрации при нестационарном протекании жидкости через преобразующую ячейку представим анодный ток следующим образом:

$$I_a = I_{a,const} - \frac{DSF\delta c_{a,av}}{\lambda_D}, \quad (2.4.21)$$

где $I_{a,const}$ - анодный ток в предположении постоянной концентрации активных ионов на аноде, а второй член представляет собой диффузионную добавку, связанную со средней вариацией концентрации активных компонентов на аноде $\delta c_{a,av}$, S - площадь анода, F - постоянная Фарадея,

$\lambda_D = \sqrt{D/2\pi f}$ - диффузионная длина. Величина $\delta c_{a,av}$ находится из численного решения для распределения концентрации. Из ранних работ [76, 40] известно, что $I_{a,const} = I_c$. Учитывая этот результат, получаем:

$$1 - \frac{I_a}{I_c} = \frac{1}{1 + I_a \lambda_D / DSF \delta c_{a,av}} \quad (2.4.22)$$

На **Рис. 2.12** приведено сравнение величины $1 - I_a / I_c$, найденной численным методом и полученной из формулы (2.4.22).

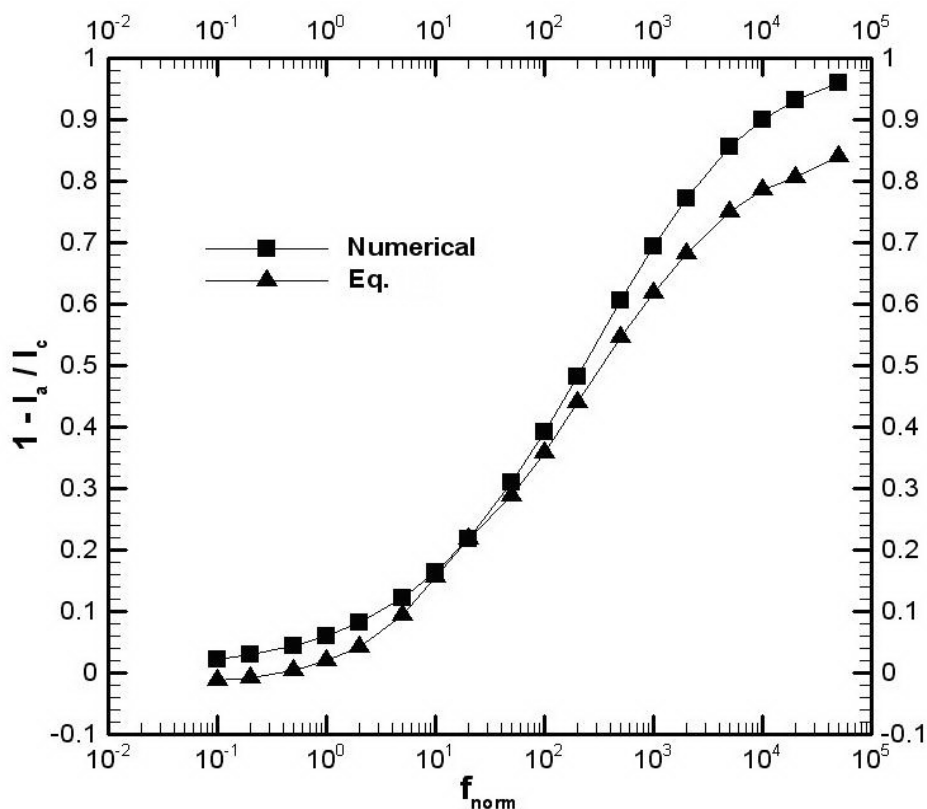


Рис. 2.12. Сравнение величины $1 - I_a / I_c$, найденной численным методом (Numerical) и найденной с помощью выражения (2.4.22) (Eq).

Полученные из численного моделирования распределения концентраций компонентов электролита значения электродных токов качественно и количественно совпадают с экспериментальными данными. Таким образом, можно сделать вывод, что при моделировании процессов переноса в ЭЯ необходимо учитывать не только ограниченность ЭП, но и потоки всех видов ионов, представленных в растворе, а также влияние электрического поля. При этом, особенно принципиальное значение при построении адекватных моделей имеет учет изменений концентрации на анодах.

2.5. Обобщение результатов и заключение.

Сформулируем основные выводы представленных в настоящей главе исследований:

1) Получены экспериментальные амплитудно- и фазо-частотные характеристики электрохимических датчиков горизонтальных движений различных размеров корпуса.

2) Разработана теоретическая модель электрохимической ячейки и получены аналитические решения уравнения конвективной диффузии в рамках этой модели.

3) Подтверждено предположение о частотной зависимости граничных условий для концентрации активных ионов на аноде при решении системы уравнений конвективной диффузии и уравнения Нернста-Планка.

4) Проведен анализ решений и получены АЧХ и ФЧХ электродных токов для предложенной модели электрохимической ячейки с параметрами, соответствующими экспериментальным образцам.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что модификация граничных условий на анодах для уравнения конвективной диффузии приводит к радикальному отличию в поведении фазо- и амплитудно-частотных зависимостей сигнальных анодных и катодных токов по сравнению с классической теорией Ларкама. Если, согласно общепринятой теории, для пространственно неограниченной ЭЯ катодные и анодные сигнальные токи имеют одинаковую амплитуду и фазу вплоть до самых высоких частот, то для рассмотренной пространственно ограниченной ЭЯ разность фаз монотонно возрастает с частотой, достигая значения π уже на частотах порядка 50 Гц, а электродные токи практически равны на низких частотах вплоть до $\sim 0,1$ Гц, с дальнейшим увеличением частоты отношение катодного тока к анодному уменьшается. Этот эффект объясняется наличием добавки концентрации C'_{0_A} на аноде, которая является постоянной. Она и приводит к увеличению тока анода с частотой.

Таким образом, предложенная модель частично объясняет появление разности фаз между сигнальными токами на катоде и аноде одной электродной пары ЭЯ. Однако, на высоких частотах рассмотренная модель дает анодную АЧХ, не соответствующую экспериментальным данным. В этой связи можно сделать вывод, что добавка концентрации на аноде должна неким образом зависеть от частоты, что было подтверждено, интерпретируя результаты работ [36, 37].

Основным результатом, достигнутым в работе, описанной в данной главе, является доказательство того, что в теоретических моделях, описывающих принципы действия ЭП, необходимо учитывать не только геометрические параметры системы. Учитывая в уравнениях переноса всех видов ионов электролита и процессы происходящие на границе электрод-электролит приводят к теоретическим результатам адекватно описывающие эксперимент.

Глава 3. Акселерометр жидкостного типа с инерциальной массой создаваемой электрохимическими методами.

3.1. Принцип работы акселерометра.

Традиционно приборы на основе молекулярно-электронной технологии применяются в разнообразных областях прикладной сейсмологии и геологоразведки. Это обусловлено исключительно высокой чувствительностью и низким уровнем собственных шумов электрохимических преобразователей.

Последние исследования в области молекулярной электроники показали принципиальную возможность использования ЭП для создания миниатюрных измерителей линейного движения применительно к решению прикладных задач инерциальной навигации и определения параметров движения.

В зависимости от граничных условий для активных ионов электролита на концах канала, можно получить датчики регистрации параметров линейных или вращательных движений [8, 10, 40, 80] (**Рис.1.2**). Недостатком описанных в данных работах устройств для измерения параметров линейного движения является невозможность измерять постоянно действующее линейное ускорение.

В связи с этим была предложена следующая конструкция жидкостного акселерометра (**Рис.3.1**) с инерциальной массой создаваемой электрохимическими методами, способного измерять постоянное линейное ускорение. Преобразователь представляет собой керамический корпус 1 с рабочим 2 и расширительным 3 объемами, заполненными электролитом 4. В рабочий объем помещен электродный узел 5 (**Рис.3.2**). В используемой электродной ячейке расстояние между электродными парами (между катодами) достаточно велико (~ 3 мм) по сравнению с анод–катодным

расстоянием ($\sim 0,05$ мм). Расстояние от анодов до основного объема – тора - составляет ~ 1 мм. Канал датчика квадратного сечения размером 2x2 мм.

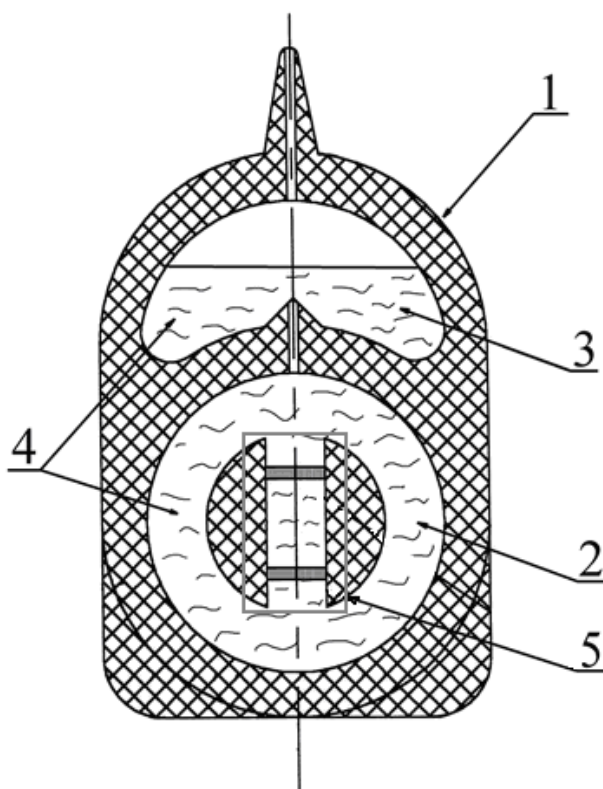


Рис.3.1. Структурная схема линейного электрохимического акселерометра.

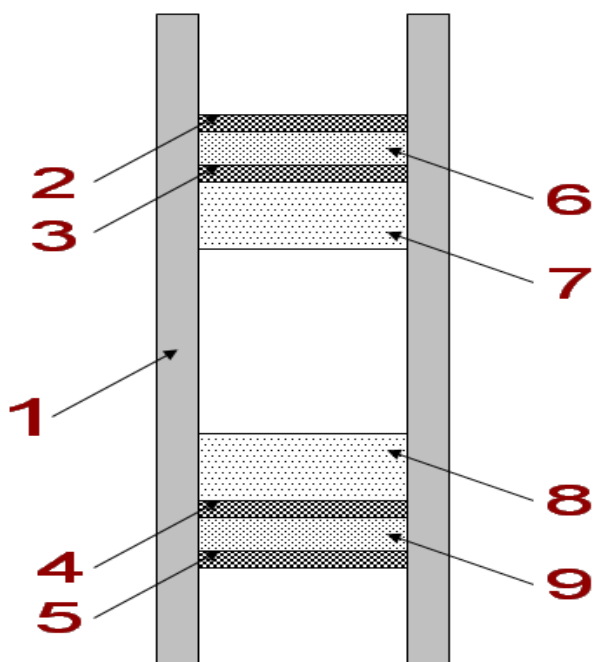


Рис.3.2. Электродная ячейка микроакселерометра: 1- керамический корпус, 2, 3 – анод и катод 1-ой электродной пары соответственно, 4, 5 – анод и катод 2-ой электродной пары соответственно, 6, 7, 8, 9 – проницаемые диэлектрические прокладки.

Принцип работы данного ЭП состоит в том, что в стационарном состоянии под действием разности потенциалов, приложенной между электродами в преобразующем электродном узле, на катоде идет процесс восстановления йода $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$, а на аноде процесс окисления йода $3I^- - 2e \rightarrow I_3^-$. Таким образом, устанавливается разность концентраций активного компонента в преобразующем канале, а, следовательно, и разность плотностей между электролитом, находящимся в торе («тяжелая» жидкость) и в преобразующем канале («легкая» жидкость). Под действием внешнего ускорения, направленного вдоль оси преобразующего канала, более тяжелая жидкость, смещается в направлении, противоположном действующему ускорению, более легкая – в обратном направлении. В результате возникает поток жидкости через преобразующий элемент и соответствующий сигнальный ток. Нетрудно заметить, что в данной конструкции поток жидкости через преобразующие ячейки возникает, в том числе, и при постоянно действующем ускорении, что обеспечивает сохранение высокой чувствительности данного акселерометра вплоть до 0 Гц.

3.2. Амплитудно-частотная характеристика акселерометра.

Для исследования был изготовлен опытный образец (№1) акселерометра со следующими геометрическими параметрами: квадратное сечение канала со стороной 2 мм, внутренний диаметр тора- 6 мм, внешний- 10 мм, межкатодное расстояние- 3 мм, анод-катодное- 0.05 мм. Объем был заполнен высоконцентрированным раствором йодида калия KI и I_2 с концентрацией 0.03 моль/л.

Первоочередной задачей стало нахождение передаточной функции опытного образца линейного электрохимического микроакселерометра.

На высоких частотах АЧХ, представленная на **Рис. 3.3**, была измерена на калибровочном стенде, описанном в разделе 2.2. В связи с тем, что конструкция калибровочного стенда не позволяет создавать низкочастотный

сигнал с большой амплитудой, нижняя граница измеренного частотного диапазона составляет 0.04 Гц.

Во всем измеренном диапазоне частот АЧХ спадает. В полосе от 0,08 Гц до 1 Гц наблюдается аналитическая зависимость от частоты $\sim 1/\omega^{0.5}$, а в полосе от 2 Гц до 20 Гц- зависимость $\sim 1/\omega$.

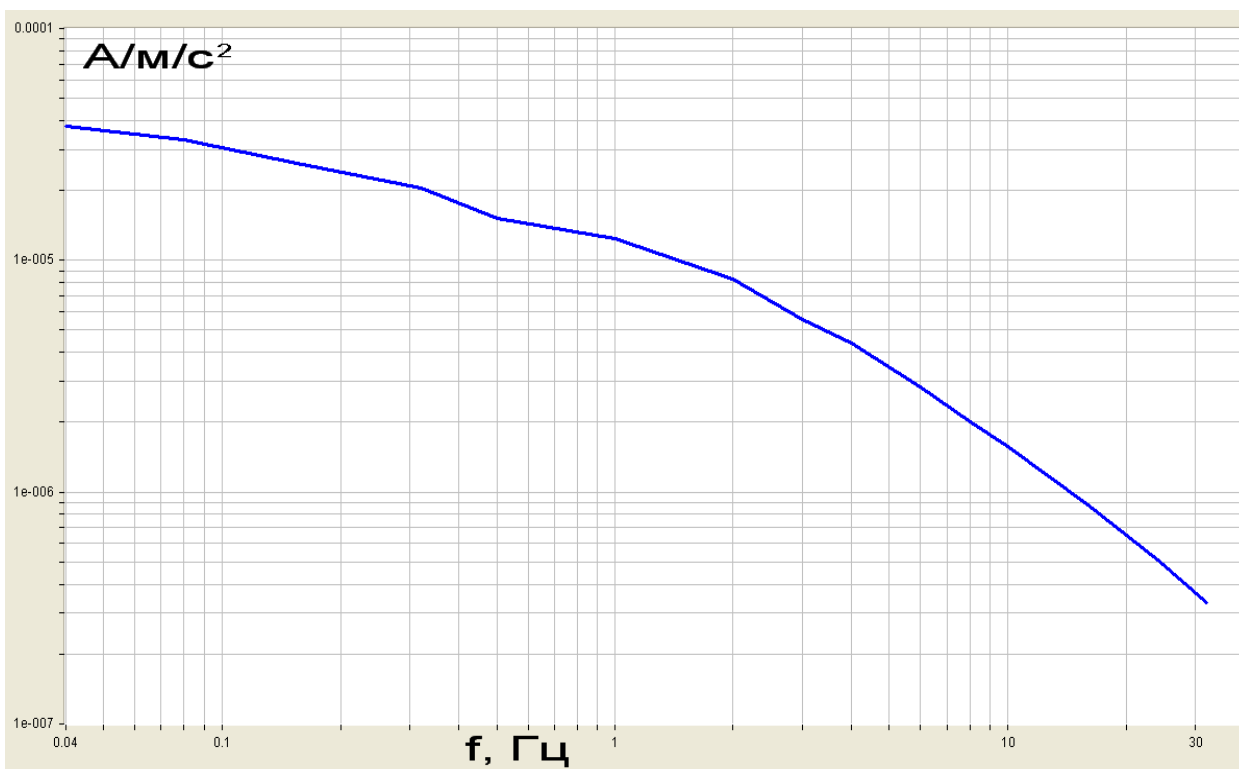


Рис.3.3. Амплитудно-частотная характеристика микроакселерометра (образец №1).

В связи с тем, что АЧХ резко спадает на частотах выше 40 Гц, а при больших амплитудах воздействия возникают нелинейные искажения самого входного сигнала калибровочного стенда (так на частоте 10 Гц КНИ сигнала с прецизионных дифференциальных индуктивных датчиков смещения составил 0.5% при амплитуде 3 м/с^2) верхняя частота измеренного диапазона составила 32 Гц.

Поскольку структура микроакселерометра позволяет измерять постоянное ускорение, а калибровочные стенды не способны создать регистрируемый датчиками сигнал на сверхнизких частотах (ниже 0.01 Гц), то передаточная характеристика исследуемых образцов линейных акселерометров на самых низких частотах определялась исходя из

отношения сигналов испытуемого прибора и опорного датчика с известной и плоской передаточной функцией по ускорению. В роли такого опорного датчика выступал линейный акселерометр XL103 (Analog Devices, США) с чувствительностью 1 В/г. Линейные акселерометры (исследуемые и опорный) устанавливались соосно на вращающейся платформе (Рис. 3.4). Оси чувствительности приборов направлены перпендикулярно оси вращения платформы.

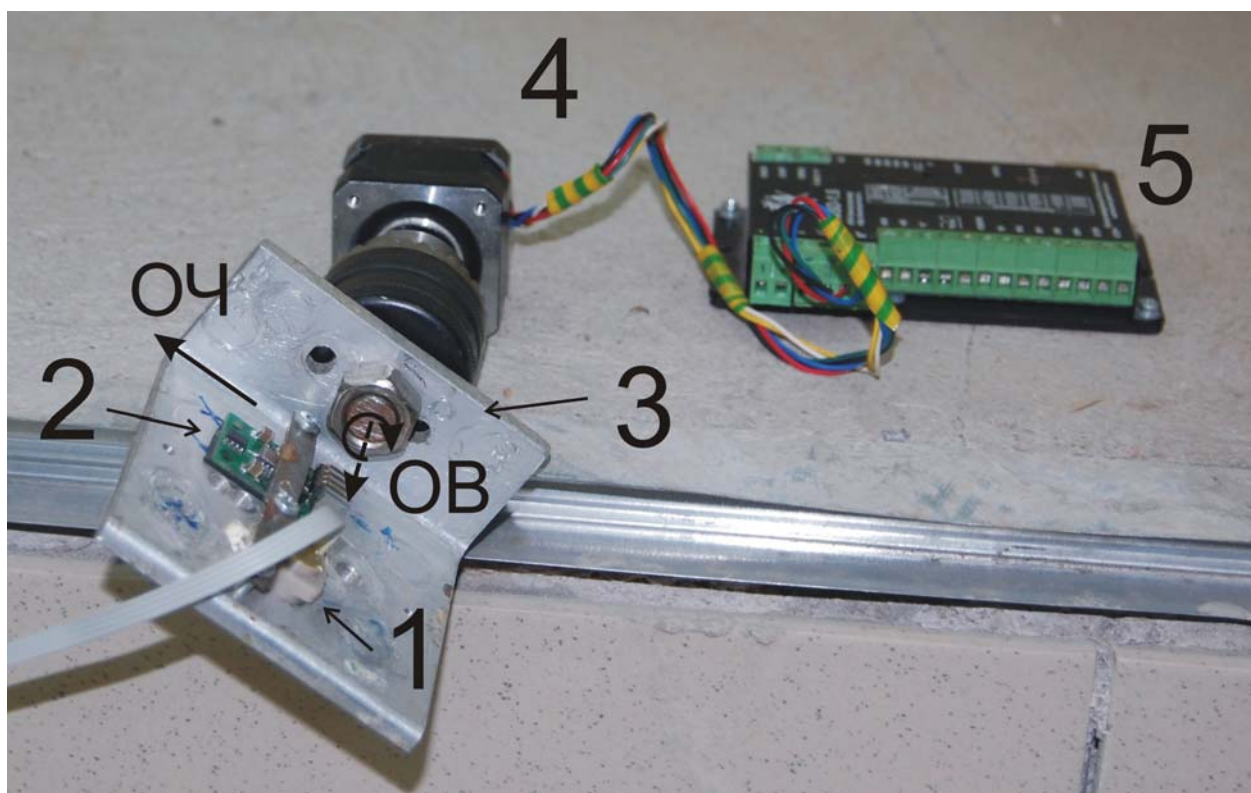


Рис. 3.4. Установка для измерения АЧХ исследуемого микроакселерометра на низких частотах: 1- исследуемый образец микроакселерометра, 2- опорный акселерометр ADXL103, 4- электродвигатель, вращающий платформу 3 вдоль оси OV, 5- блок управления двигателем, OЧ- направление осей чувствительности акселерометров.

При повороте платформы на фиксированный угол изменялась проекция ускорения свободного падения на ось чувствительности испытуемых и опорного акселерометров. Фактически подобный поворот эквивалентен воздействию на сенсоры внешнего сигнала в виде ступеньки. Спектр преобразования Фурье идеальной ступеньки [81, 82], как известно, функция

обратно пропорциональная частоте $1/\omega$, время поворота $T_{\text{пов}}$ определяет частоту, после которой спектр Фурье преобразования функции поворота (в идеале ступенька) перестаёт спадать как $1/\omega$. Зная коэффициент преобразования опорного акселерометра, и, поделив найденный спектр поворота тестируемого прибора на спектр поворота опорного датчика, получим передаточную функцию испытываемого прибора до частоты $1/T_{\text{пов}}$. Верхняя измеряемая описанным образом частота зависит от частоты опроса, с которой ведется запись сигнала, времени поворота, уровня шума как исследуемого микроакселерометра, так и опорного.

На **Рис. 3.5** приведены отклики на один и тот же внешний возмущающий сигнал (изменение проекции ускорения свободного падения на ось чувствительности акселерометра) опорного линейного акселерометра ADXL103 и образца (№1) линейного электрохимического микроакселерометра. Время действия ступеньки выбиралась таким образом, чтобы после поворота микроакселерометр вышел на стационарный режим. Время составило ~ 3600 с. Запись велась с частотой опроса 20 Гц. Полученная в результате данного эксперимента АЧХ электрохимического акселерометра представлена на **Рис. 3.6** в виде синей кривой.

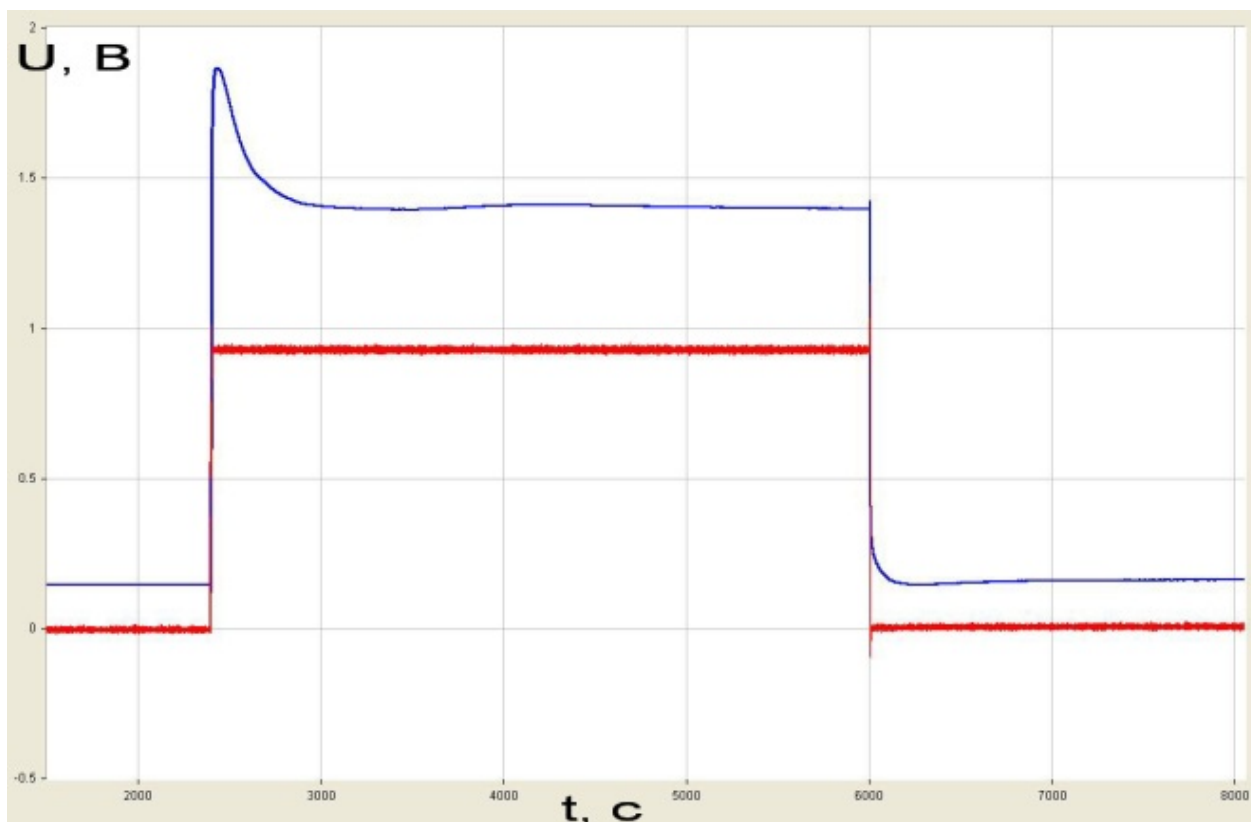


Рис. 3.5 Отклик на изменение проекции ускорения свободного падения вдоль оси чувствительности опорного акселерометра XL103 (красный сигнал) и исследуемого линейного микроакселерометра.

Как видно из представленного графика (**Рис. 3.6**) АЧХ чувствительного элемента имеет максимум $\sim 0.15 \text{ В/м/с}^2$ на частоте около 0.001 Гц, который характеризует максимум на записи сигнала, связанный с процессом перераспределения массы и заряда в электрохимическом микроакселерометре после поворота платформы. Ниже 0.0001 Гц АЧХ спадает до значения $\sim 0.13 \text{ В/м/с}^2$, что соответствует разности сигналов в начальном состоянии и в стационарном состоянии после поворота. Из полученных данных, следует, что АЧХ является плоской ниже частоты 0.0003 Гц. Красная кривая на **Рис. 3.6** является АЧХ исследуемого микроакселерометра в диапазоне частот от 0.04 Гц до 32 Гц **Рис. 3.3**, представленная в единицах В/м/с^2 . Видно, что в зоне пересечения частотных диапазонов характеристики хорошо совпадают.

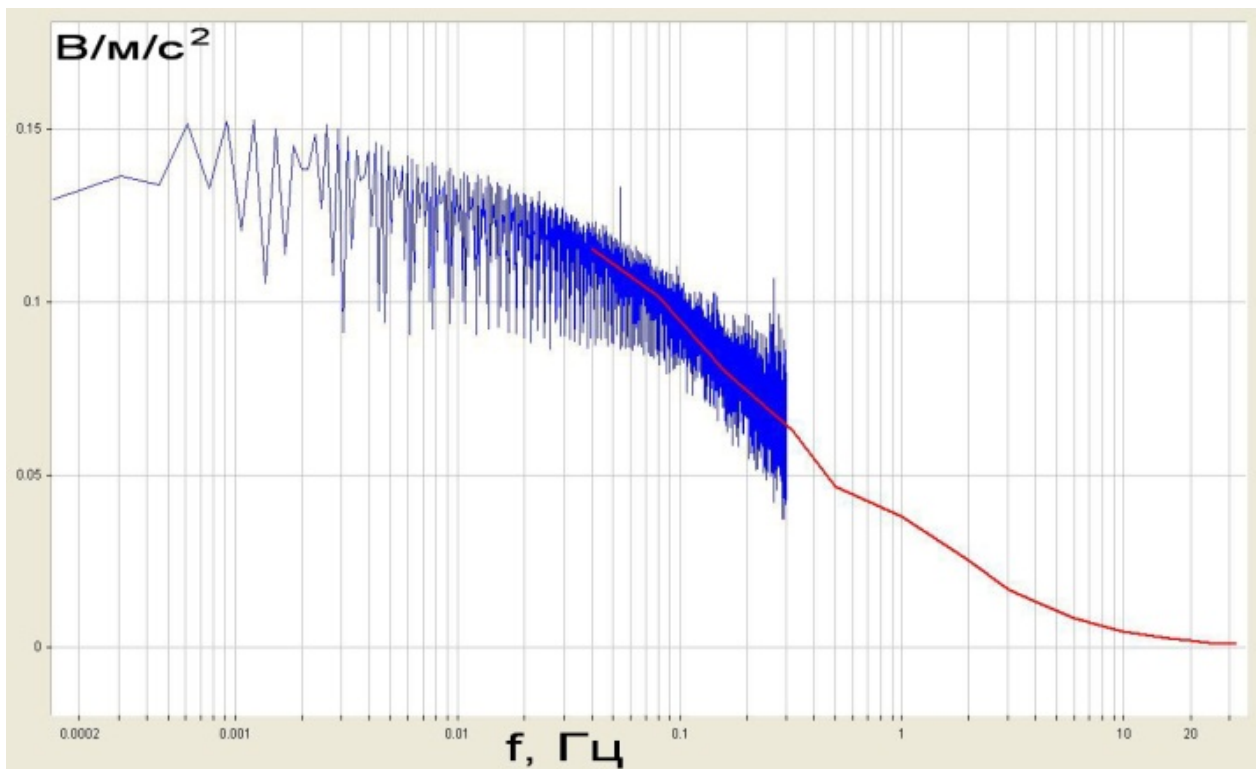


Рис. 3.6. АЧХ электрохимического микроакселерометра полученная на калибровочном стенде (красная кривая) и методом поворота (синяя кривая).

Таким образом, удалось успешно изучить поведение амплитудно-частотной характеристики исследуемого электрохимического акселерометра в достаточно широкой полосе частот.

3.3. Шумовые характеристики акселерометра.

С точки зрения сопоставления приборов исследуемого типа с аналогичными устройствами, работающими на других принципах (на основе электромеханических систем – геофоны, и микромеханических систем – MEMS) важнейшими параметрами, определяющими точность получаемой информации, являются собственный шум, величина гармонических искажений, дрейф нулевого смещения, температурная и временная стабильности, и т.д. Эти ошибки не могут быть устранены методами калибровки параметров математических моделей систем обработок данных.

Существует несколько методов стохастического описания различных шумовых процессов, определяющих неточность получаемой навигационной информации. Среди них - анализ шумовых характеристик в терминах спектральной плотности мощности в частотной области и метод анализа временной последовательности для определения внутреннего шума системы как функции времени усреднения.

Поскольку собственные шумы и стабильность нулевого смещения определяется в отсутствие внешнего возмущающего сигнала в термостабильных условиях, то для изучения этих характеристик электрохимических измерителей использовалась следующая экспериментальная установка (Рис. 3.7).

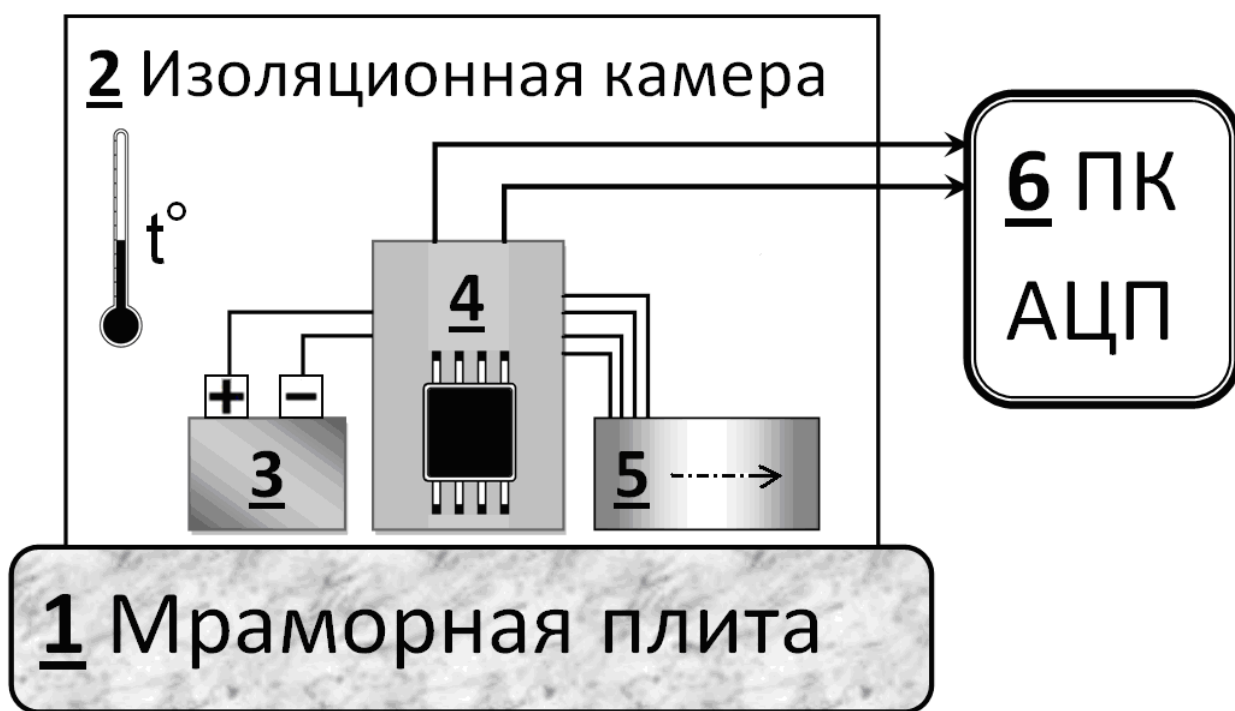


Рис. 3.7. Экспериментальная установка для изучения шумовых характеристик электрохимических измерителей параметров движения.

Изучаемые приборы (5) помещались под купол изоляционной камеры (2), поддерживающей постоянную температуру в течение эксперимента. Ось чувствительности датчика лежала в горизонтальной плоскости. Так же под куполом изоляционной камеры располагалась корректирующая электроника

(4) и элемент питания (3). Камера помещалась в изолированное от внешних сейсмических воздействий помещение. Внешняя система сбора данных L-card (6) преобразовывала аналоговый сигнал сенсора в цифровой с частотой дискретизации 80Гц. Для анализа шумовых характеристик сигнал исследуемого датчика записывался в течение длительного времени (~10 ч) в отсутствие внешних воздействий и при постоянной температуре. Далее вычислялись шумовые характеристики и Аллановская вариация как функция времени усреднения T (Главы 1.2.2-3).

Для обработки записанных сигналов использовалось специальная программа DADiSP. Графический интерфейс DADiSP состоит из последовательности окон, в которых данные отображаются и обрабатываются в различных стилях – графическом или табличном. Данное программное обеспечение также позволяет составлять программы для обработки данных подобным методом Аллановской вариации.

Участок обрабатываемой записи изображен на **Рис. 3.8**. Результаты обработки записей сигналов электрохимического микроакселерометра представлены на **Рис.3.9** и **Рис.3.11**.

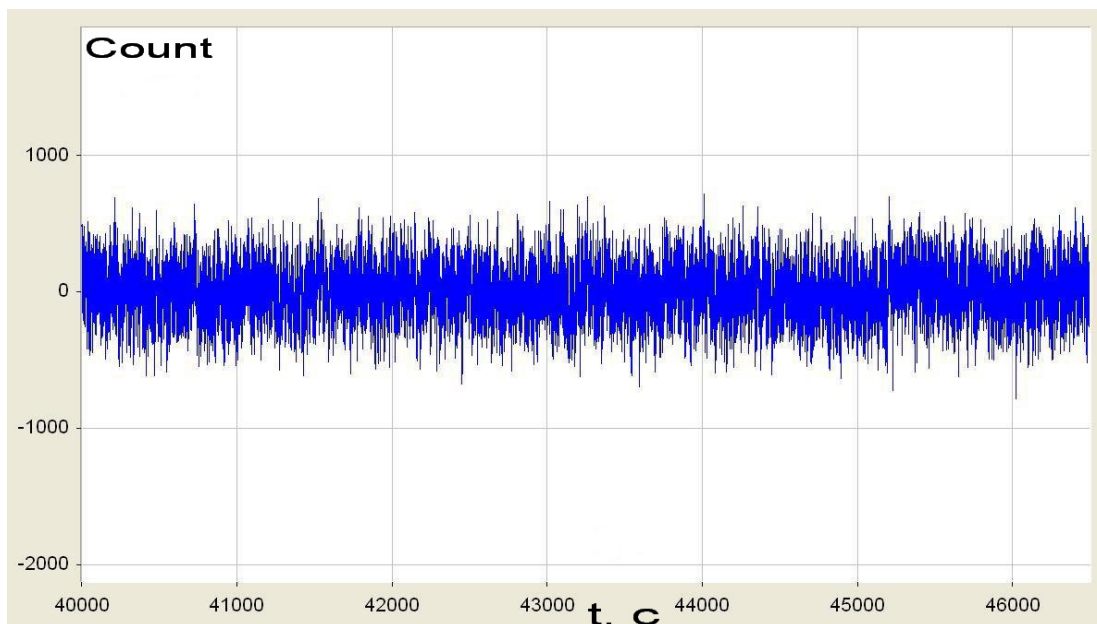


Рис. 3.8. Участок записи для проверки спектральной плотности шумов и величины нестабильности нулевого смещения датчика линейных ускорений (по оси ординат отложены отсчеты АЦП, $1 \text{ count} = 2.38 \times 10^{-6} \text{ В}$).

Экспериментально полученная спектральная плотность мощности собственных шумов представлена в дБ относительно $1 \text{ м/с}^2/\sqrt{\text{Гц}}$. Для исследуемого микроакселерометра спектральная плотность мощности в диапазоне от 2 Гц до 40 Гц составила $\sim 35 \mu\text{г}/\sqrt{\text{Гц}}$.

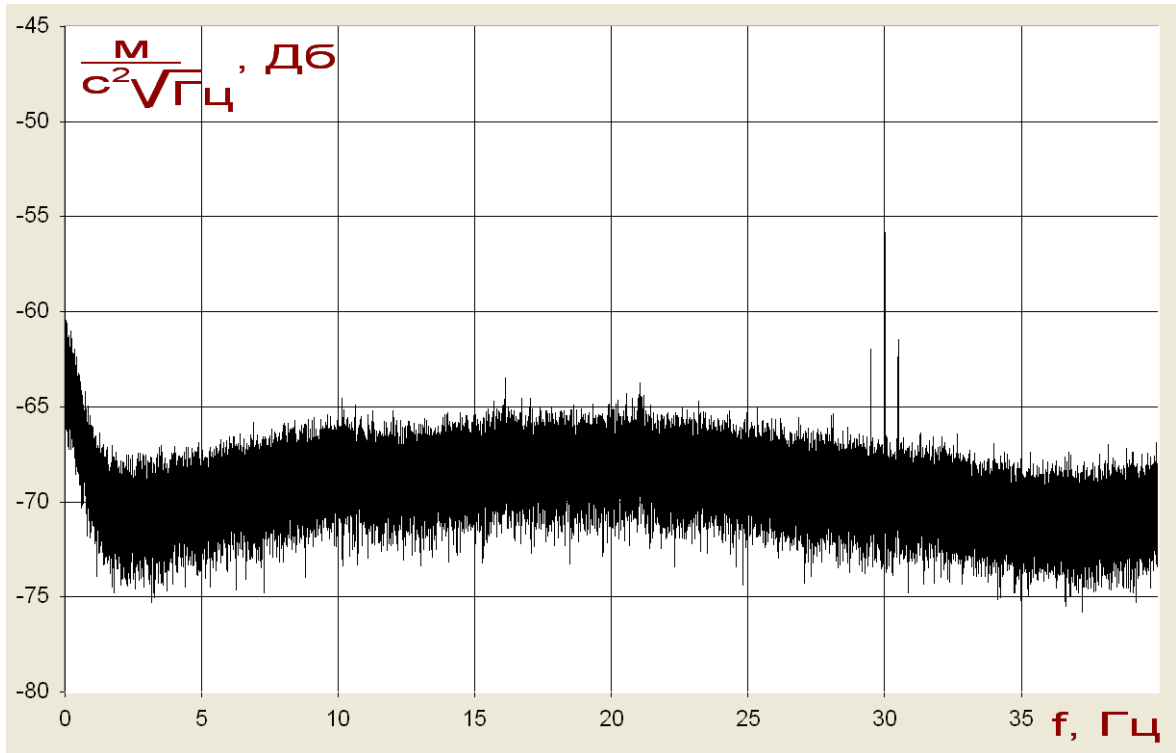


Рис. 3.9. Спектральная плотность мощности электрохимического акселерометра (образец №1).

По определению под величиной нестабильности нулевого смещения принимается значение, соответствующее минимуму функции Аллана от времени усреднения и выражается в единицах ускорения ($\mu\text{г}$). Функция Аллана строилась согласно формуле (1.2.18):

$$\sigma^2(T) = \frac{1}{2 \cdot (n-1)} \sum (\Omega(T)_{k+1} - \Omega(T)_{ki})^2$$

Для этого, в первом окне W1 программы DADiSP (**Рис.3.10**) считывался и отображался записанный сигнал в мВ. Во втором окне W2 помещалась интересующая нас часть записи, с вычетом среднего значения сигнала на этом участке. В окне W3 создаются точки, разбросанные экспоненциально, в

которых будет считаться вариация. Такой закон распределения точек существенно уменьшает время подсчета Аллановской функции. В окне W4 ставится значение первой точки. В окне W5 вычисляется и строится зависимость значения функции Аллана в соответствующих точках. В последнем окне W6 пересчитывается и строится функция Аллана в мкВ в зависимости от времени усреднения. Зная коэффициент преобразования можно пересчитать данные в единицы ускорения.

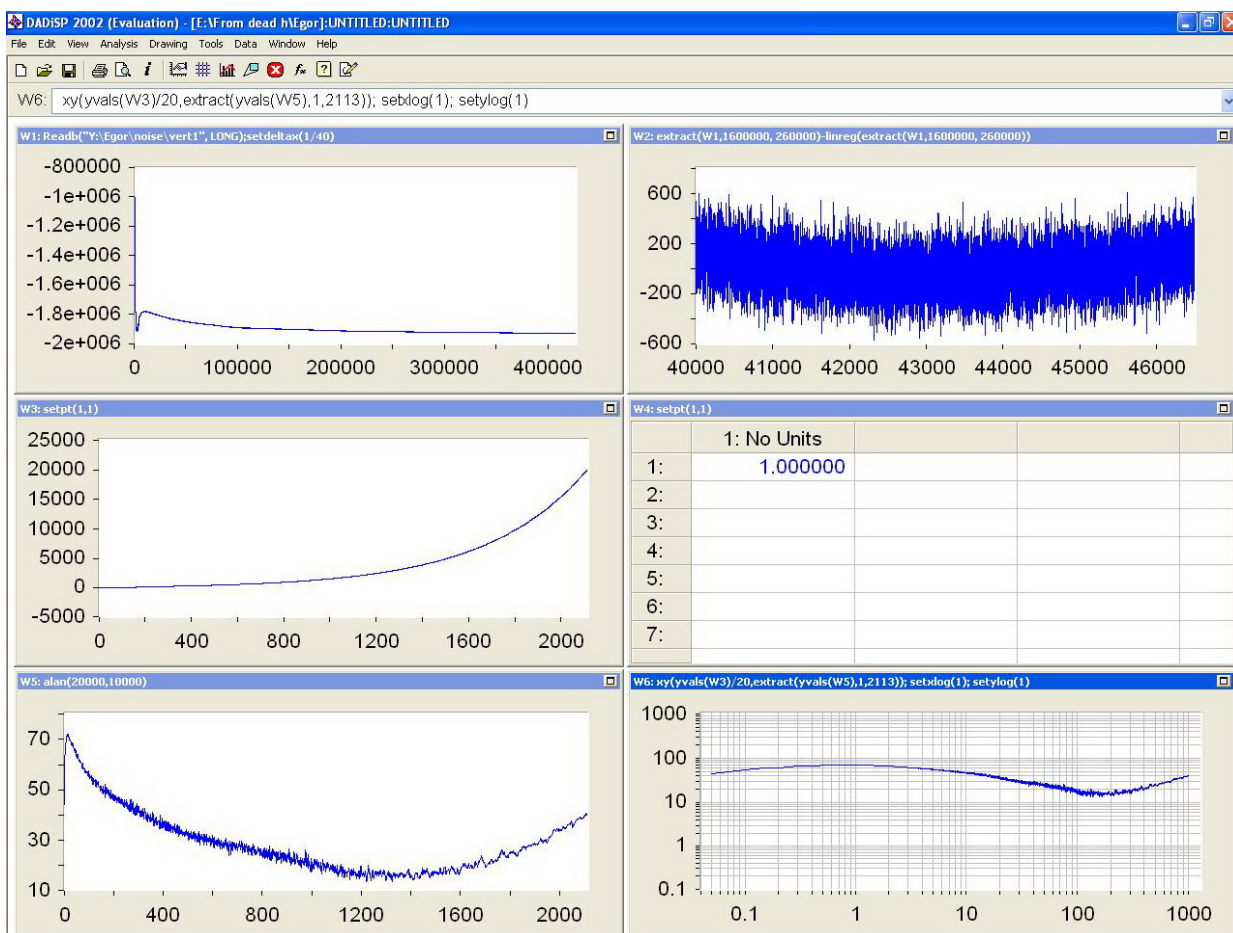


Рис. 3.10. Пример алгоритма вычисления функции Аллана в программной среде DADiSp.

Приведённая на Рис.3.11 функция Аллана для электрохимического акселерометра показывает, что лучшей величины стабильности нулевого смещения удаётся достичь при времени усреднения порядка 500 секунд. Величина нестабильности нулевого смещения составляет $\sim 2,5 \mu\text{g}$ ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/сек}^2$).

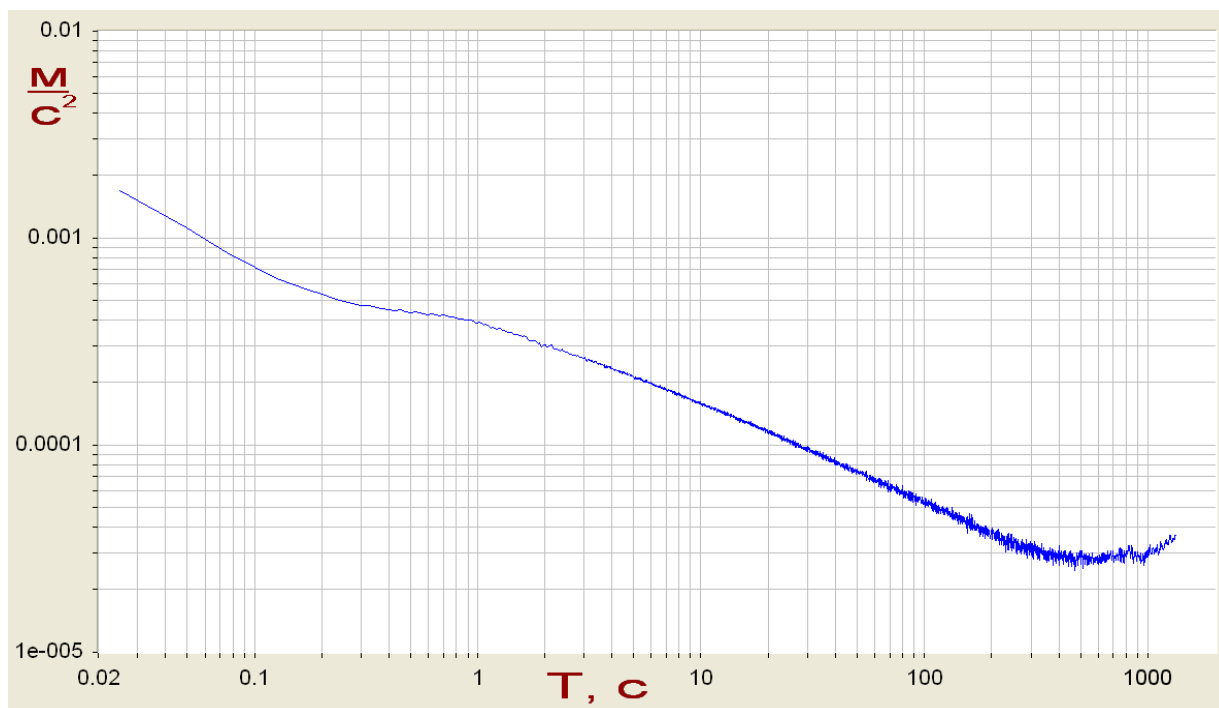


Рис. 3.11. Вариация Алана для электрохимического линейного акселерометра (образец №1).

3.4. Нелинейные искажения акселерометра.

Для исследования нелинейности отклика датчика линейных движений, последний помещался на калибратор, с помощью которого создавался внешний синусоидальный сигнал на частоте 10 Гц. Амплитуда колебаний уменьшалась от $\sim 4 \text{ м/с}^2$ – максимально возможной амплитуды для стабильной работы стенда, до момента снижения сигнала на частоте второй высших гармоник до уровня регистрируемых шумов $\sim 0,6 \text{ м/с}^2$.

Предварительно были проведены измерения нелинейных искажений самого калибровочного стенда. Нелинейные искажения электрического сигнала подаваемого на динамики составили не более 0,06 % во всем диапазоне исследуемых амплитуд. В ходе эксперимента были получены зависимости величин гармонических нелинейных искажений в спектре сигналов исследуемого акселерометра и прецизионных дифференциальных индуктивных датчиков смещения, используемых в структуре калибровочного

стенда в качестве референсных датчиков (см. гл. 2), от амплитуды воздействия. Результаты измерений представлены на **Рис.3.12**.

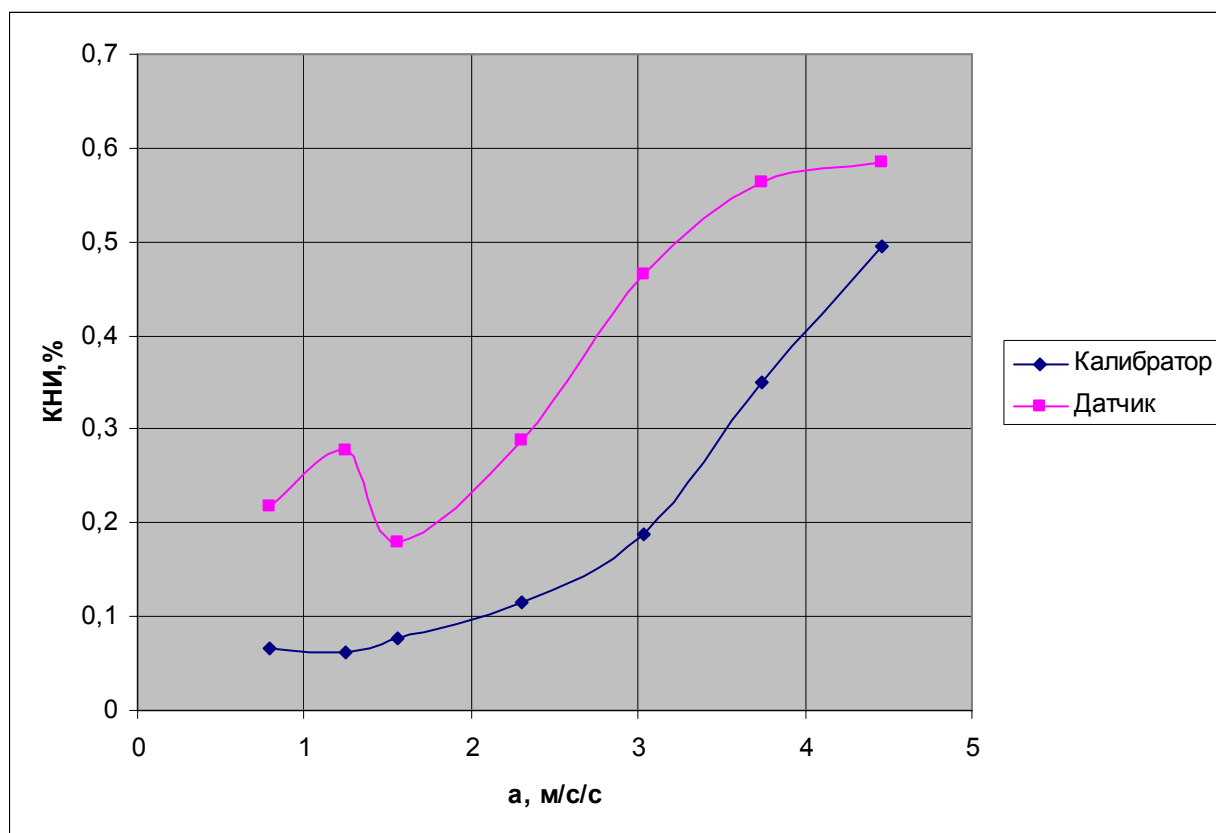


Рис.3.12. Зависимости нелинейных искажений сигнала калибровочного стенда и сигнала исследуемого акселерометра (образец №1) от величины внешнего ускорения.

Эксперимент показал, что уровень нелинейных искажений приборов достаточно низок. Относительная величина паразитных гармоник в сигнале линейного акселерометра не превышает 0,5% при ускорениях до 3 м/сек². При этом нелинейность задаваемого внешнего сигнала не превосходит 0,2%, а во всем исследуемом диапазоне амплитуд возрастает от ~0,05 до ~0,5% , что значительно превосходит величины нелинейных искажений подаваемого на динамики электрического сигнала. При росте амплитуды внешнего воздействия от 3 м/с² значительно возрастает нелинейность внешнего сигнала, т.е. колебания калибратора становятся не гармоническими, и, как следствие, растут и нелинейные искажения сигнала акселерометра.,

3.5. Обобщение результатов и заключение.

Приведем основные результаты исследований, проведенных в данной главе.

1) Предложена структура электрохимического акселерометра с инерциальной массой создаваемой электрохимическими методами, способного измерять постоянное линейное ускорение.

2) Проведены эксперименты, в ходе которых получены величины собственных шумов МЭП линейных ускорений, подсчитана величина нестабильности нулевого смещения, а также коэффициент нелинейных искажений в выходном сигнале.

В качестве сравнения приведём значения нулевого смещения для *MEMS* акселерометров и значение собственного шума, которые позиционируются компаниями-производителями как высокоточные измерители параметров движения для использования их в *IMU's (Inertial Measurement Units)*:

Акселерометр	Собственный шум	Нестабильность нулевого смещения
Электрохимический акселерометр	$35 \mu\text{g}/\sqrt{\text{Гц}}$	$2,5 \mu\text{g}$
<i>A40 Accel (Gladiator Technologies, USA)</i>	$65 \mu\text{g}/\sqrt{\text{Гц}}$	$45 \mu\text{g}$
<i>QA-3000 (Honeywell International, USA)</i>	$10 \mu\text{g}/\sqrt{\text{Гц}}$	-
<i>AK-6 (ОАО «Серпуховский завод «Металлист», Россия)</i>	-	$30 \mu\text{g}$

Табл.1. Сравнение шумовых характеристик электрохимического акселерометра с аналогами.

Анализ приведенных результатов и характеристик приборов, выбранных для сравнения производителей показывает, что электрохимические измерители линейных ускорений в исследуемой частотной полосе (0–100 Гц) опережают лучшие из микромеханических аналогов и успешно конкурируют

с другими типами измерителей по таким характеристикам как уровень собственных шумов, стабильность нулевого смещения и уровень гармонических искажений. Таким образом, представленные в настоящей главе данные свидетельствуют о том, что приемлемой для широкого класса применений точности определения навигационных параметров с использованием недорогих технических средств можно будет достичь, используя новые типы недорогих малогабаритных измерителей инерциального движения, основанных на принципах молекулярной электроники.

Глава 4. Влияние проводимости электролита на граничные условия на электродах в чувствительном элементе электрохимического акселерометра.

4.1. Введение.

Для исследования процессов переноса в чувствительном элементе преобразователя жидкостного типа, в рамках измерения АЧХ микроакселерометра на сверхнизких частотах методом поворота (гл. 3.2) были также получены записи электродных токов чувствительного элемента. Используемая электронная схема подключения датчика была аналогичная схеме, представленной на Рис. 2.2 (Раздел 2.3), с резисторами R номиналом 4.3 кОм. Записи электродных токов представлены на Рис. 4.1.

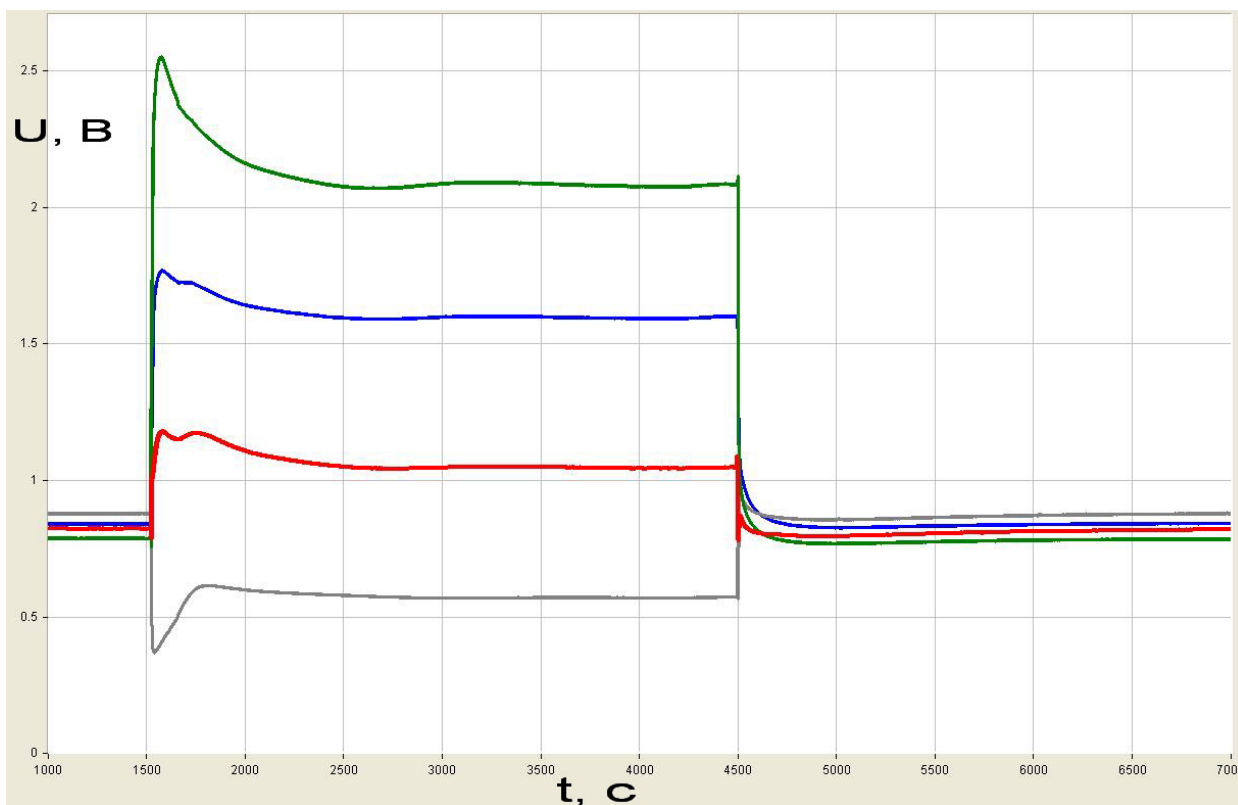


Рис. 4.1. Записи электродных токов при изменении проекции ускорения свободного падения вдоль оси чувствительности электрохимического акселерометра: синяя и серая – соответственно анодный и катодный токи верхней электродной пары, красная и зеленая – соответственно анодный и катодный токи нижней электродной пары.

Выявлено, что после поворота акселерометра в вертикальное положение и установления стационарного состояния, «легкая» жидкость, небогатая ионами I_3^- , в межкатодном объеме двигается вверх, резко уменьшая тем самым катодный ток верхней электродной пары и увеличивая анодный. Т.к. «легкий» электролит начинает двигаться вверх после поворота сенсора, нижний объем электродного узла начинает заполняться «тяжелым» электролитом из внешнего объема, тем самым увеличивая ток нижнего катода. Ток нижнего анода увеличился, что свидетельствует о увеличении концентрации ионов активного электролита около нижнего анода.

Как упоминалось выше, одной из первых теоретических моделей описывающих принцип действия диффузионных преобразователей является одномерная модель Ларкама [6, 8]. В дальнейших теоретических работах [10, 11, 15, 34, 41, 42] моделировались различные трехмерные конфигурации электрохимической ячейки, что позволило достаточно подробно описать механизмы и основные особенности преобразования сигнала в различных частотных диапазонах, в том числе и стационарном случае.

Результаты этих работ дают одинаковые выражения, как для анодных, так и для катодных токов, в то время как в приведенных на **Рис. 4.1.** записях под действием постоянного ускорения токи отличаются.

В связи с вышеизложенным стало понятно, что при построении теоретических моделей необходимо не только последовательно учитывать геометрию преобразующей ячейки, но и рассматривать процессы происходящие на границе электрод-электролит, проводимость раствора, потоки всех видов ионов, представленных в растворе.

Для теоретического описания подобного ЭП была предложена и рассмотрена одномерная модель 4-х электродного узла, учитывающая проводимость электролита в объеме и процессы на границе электрод-электролит.

4.2. Теоретическая модель.

При погружении металлического электрода в раствор электролита между металлом и раствором возникает двойной электрический слой (д.э.с) и появляется разность потенциалов между электродом и д.э.с. [1,7]. В зависимости от расположения ионов в д.э.с. различают плотный и диффузионный двойные электрические слои и соответственно два скачка потенциала на границе металл-раствор. Плотный д.э.с. образован ионами из раствора, плотно притянутыми к поверхности металла электростатическими силами и силами специфической адсорбции (Рис. 4.2). Эти ионы расположены на расстоянии d сольватированного иона от поверхности электрода.

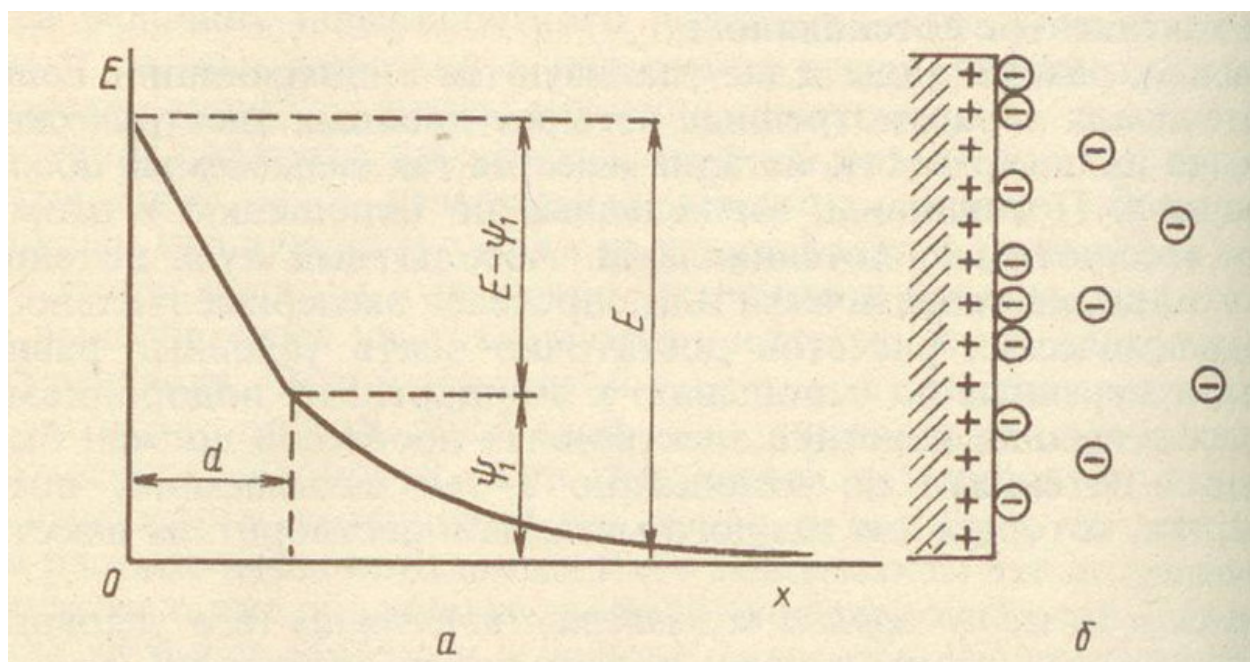


Рис. 4.2. Изменение потенциала с расстоянием от поверхности электрода (а); строение д.э.с. (б).

Диффузионный д.э.с. образован ионами, которые расположены в растворе на некотором расстоянии от поверхности электрода, которое больше радиуса иона. Такое расположение ионов получается под влиянием двух противоположных факторов; электростатических сил, которые стремятся притянуть ионы плотно к поверхности электрода, и теплового

движения, которое стремится расположить ионы хаотически в растворе. В результате ионы, входящие в состав диффузионного д.э.с., располагаются на некотором расстоянии от поверхности электрода с избыточной плотностью зарядов, которая постепенно убывает до нуля по мере удаления от поверхности металла. Фактически избыточная плотность зарядов становится пренебрежимо мала на расстоянии нескольких десятков атомных диаметров от поверхности электрода.

Если общий скачок потенциала равен E , то скачок потенциала в плотном д.э.с. равен $E - \psi_1$, где ψ_1 - диффузный потенциал.

С увеличением концентрации электролита в растворе д.э.с. на границе металл-раствор сжимается, ионы приближаются к поверхности электрода и большая их часть из диффузионного д.э.с. переходит в плотный д.э.с. При этом диффузный ψ_1 -потенциал уменьшается, а скачок потенциала в плотном д.э.с. увеличивается. Таким образом получаем, что величина концентрации электролита вблизи электрода влияет на скачок потенциала в плотном д.э.с.

Согласно (1.1.3), ток через электрод зависит от распределения концентрации вблизи электрода. Поскольку анодные и катодные токи в стационарном состоянии при протекании постоянного потока жидкости через преобразователь отличаются, сделаем предположение, что отличаются диффузные потенциалы, а следовательно и концентрации активных ионов вблизи электродов.

Поскольку на практике в ЭП используется высоконцентрированный раствор йодида калия KI (фоновый электролит) и йода I_2 , то основное падение потенциала происходит в плотных д.э.с. электродов. С другой стороны, при избытке индифферентного электролита уменьшается число переноса иона- участника электродной реакции и, следовательно, перенос электричества внутри раствора под влиянием электрического поля осуществляется, в основном, за счет ионов индифферентного электролита.

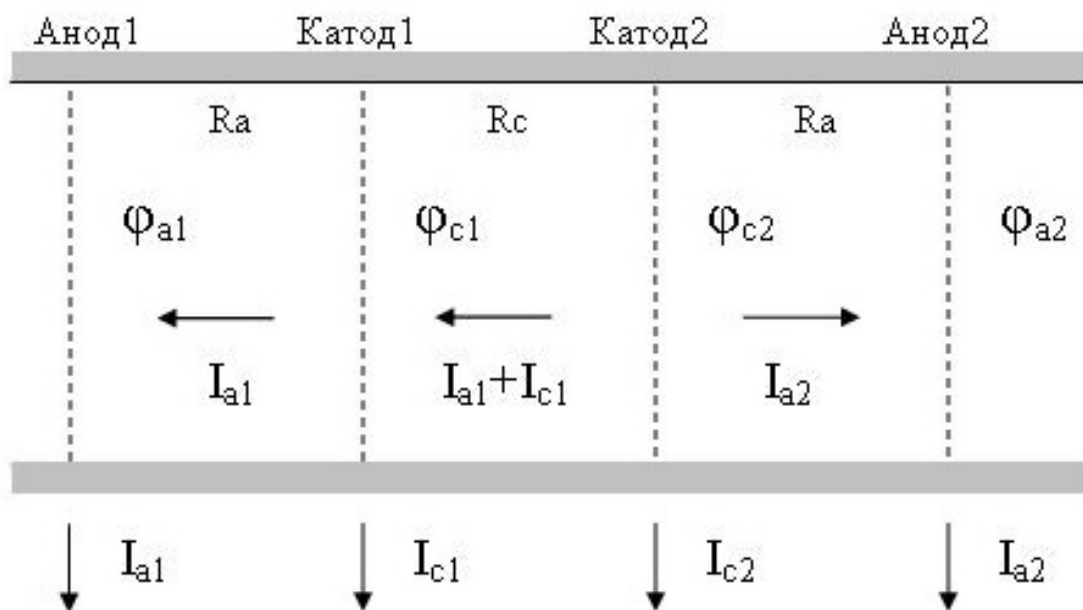


Рис. 4.3. Модель электродного узла, учитывающая конечную электропроводность электролита. R_a , R_c - анод-катодное и катод-катодное сопротивление электролита; φ_{a1} , φ_{a2} - потенциалы электролита вблизи поверхности анодов на расстоянии двойного электрического слоя; I_{a1} , I_{a2} , I_{c1} , I_{c2} - токи, текущие через электроды.

С учетом вышесказанного и того, что величина д.э.с. много меньше расстояния между электродами, для токов, текущих в межэлектродных объемах чувствительного элемента (**Рис. 4.3**), можно записать следующее соотношение:

$$(I_{a1} - I_{a2})R_a + (I_{a1} + I_{c1})R_c = \varphi_{a2} - \varphi_{a1}, \quad (4.2.1)$$

где I_{a1} , I_{a2} , I_{c1} , I_{c2} - анодные и катодные токи, соответственно, R_a , R_c - анод-катодное сопротивление электролита и катод-катодное, соответственно; φ_{a1} , φ_{a2} , φ_{c1} , φ_{c2} - потенциалы вблизи поверхности анодов на расстоянии двойного электрического слоя.

Состав электролита и величина прикладываемого на электроды электрического потенциала подбираются таким образом, чтобы электрохимические окислительно-восстановительные реакции были обратимы и все реагенты оставались в растворе, не переходя в твердую фазу. Один из способов описания механизма окисления йодида на платине предложен Веттером [87]. В нем лимитирующей стадией является перенос

электрона с последующей димеризацией и десорбцией адсорбированного промежуточного продукта. Происходящие реакции можно записать следующим образом, где I^* - адсорбированный молекулярный йод, $Surf$ - свободная поверхность электрода: $I^- + Surf \leftrightarrow I^* + e^-$, $I^* + I^* \leftrightarrow I_2 + 2Surf$, $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$.

В этом случае для плотности тока, протекающего через электрод (анод), справедливо выражение [1, 79, 88]:

$$i_a = q\vec{k}C_{I^-}^s - q\vec{k}C_{I^*}^s, \quad (4.2.2)$$

где $C_{I^*}^s$ и $C_{I^-}^s$ - концентрации адсорбированного молекулярного йода I^* и восстановленной I^- формы вещества вблизи поверхности электрода, \vec{k} и \vec{k} - константы скорости прямой и обратной реакции, q - заряд, переносимый через границу раздела в единичной реакции $I^- + Surf \leftrightarrow I^* + e^-$.

Константа скорости реакции связана с энергией активации W уравнением Аррениуса $k = Ae^{-\frac{W}{kT}}$, где A - предэкспоненциальный множитель. Зависимости энергии активаций стадий разряда и ионизации от потенциала E имеет вид:

$$\vec{W} = \vec{W}_0 + \alpha qE, \quad \vec{W} = \vec{W}_0 - (1 - \alpha)qE, \quad (4.2.3)$$

где \vec{W}_0 , \vec{W}_0 - энергии активации разряда и ионизации при $E=0$, α - коэффициент переноса электрона. С учетом уравнения Аррениуса и связи энергии активации с потенциалом (4.2.3) выражение для плотности анодного тока (4.2.2) можно переписать следующим образом:

$$i_a = q\vec{k}_0 C_{I^-}^s e^{\frac{(1-\alpha)qE}{kT}} - \vec{k}_0 q C_{I^*}^s e^{\frac{-\alpha qE}{kT}}, \quad (4.2.4)$$

где \vec{k}_0 , \vec{k}_0 - константы скорости прямой и обратной реакции при $E=0$.

Если через электрод ток не протекает, то на нем устанавливается равновесное состояние, которое определяется следующими параметрами:

$E=\varepsilon$, $C_{I^*0}^s$ и $C_{I^-0}^s$. Тогда \vec{k}_0 и \bar{k}_0 можно связать соотношением:

$$\bar{k}_0 = \vec{k}_0 \frac{C_{I^*0}^s}{C_{I^-0}^s} e^{-\frac{q\varepsilon}{kT}}, \text{ где } C_{I^*0}^s \text{ и } C_{I^-0}^s - \text{ концентрации адсорбированного}$$

молекулярного йода и восстановленной формы в состоянии равновесия вблизи поверхности анода. Таким образом, выражение (4.2.4) можно переписать следующим образом:

$$i_a = q\vec{k}_0 C_{I^*0}^s \left[\frac{C_{I^-}^s}{C_{I^-0}^s} e^{\frac{(1-\alpha)qE-q\varepsilon}{kT}} - \frac{C_{I^*}^s}{C_{I^*0}^s} e^{-\frac{\alpha qE}{kT}} \right] \quad (4.2.5)$$

Реакции $I^* + I^* \leftrightarrow I_2 + 2Surf$ и $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$ проходят значительно быстрее реакции переноса заряда $I^- + Surf \leftrightarrow I^* + e^-$, поэтому исходные вещества и продукты реакции находятся в равновесии. Из констант равновесия K_2 и K_3 находим соотношение между $C_{I^*}^s$, $C_{I^-}^s$ и $C_{I_3^-}^s$:

$$K_2 = \frac{C_{I_2}^s}{C_{I^*}^{s2}}, K_3 = \frac{C_{I_3^-}^s}{C_{I^-}^s C_{I_2}^s} \rightarrow C_{I^*}^{s2} = \frac{C_{I_3^-}^s}{C_{I^-}^s K_2 K_3} \quad (4.2.6)$$

Поскольку изменение концентрации восстановленной формы в неравновесном состоянии $C_{I^-}^s$ достаточно мало по сравнению с концентрацией в равновесном состоянии $C_{I^-0}^s$, то $C_{I^-}^s / C_{I^-0}^s \approx 1$.

В рассматриваемой модели скорость реакции очень высока, что в предельном случае, с учетом вышесказанного, приводит к следующему соотношению для концентраций окисленных форм вблизи анода в равновесном $C_{I_3^-}^{sa}$ и неравновесном состоянии $C_{I_3^-}^{sa}$:

$$\frac{C_{I_3^-}^{sa}}{C_{I_3^-0}^{sa}} = e^{2\frac{qE-q\varepsilon}{kT}} \quad (4.2.7)$$

Аналогичное соотношение можно записать для концентраций окисленной формы на втором аноде электродной ячейки. И поделив друг на друга эти соотношения, получим для концентраций активного компонента на анодах:

$$\frac{C_{I_3}^{sa1}}{C_{I_3}^{sa2}} = e^{\frac{2q(E_1-E_2)}{kT}} \quad (4.2.8)$$

Потенциал E равен $E = \varphi_{el} - \varphi_{liq}$, где φ_{el} - потенциал анода, φ_{liq} - потенциал на расстоянии д.э.с. Тогда выражение (4.2.8) можно записать:

$$\frac{C_{I_3}^{sa1}}{C_{I_3}^{sa2}} = e^{\frac{2q(\varphi_{liq2} - \varphi_{liq1})}{kT}} \quad (4.2.9)$$

Аналогично (4.2.6) получаем выражение для катодного тока:

$$i_c = \vec{k}_0 q C_{I^{-0}}^s \left[\frac{C_{I^*}^s}{C_{I^*0}^s} e^{\frac{-\alpha q E + q \varepsilon}{kT}} - \frac{C_{I^-}^s}{C_{I^-0}^s} e^{\frac{(1-\alpha)qE}{kT}} \right] \quad (4.2.10)$$

Следуя тем же рассуждениям, что и для анодного тока, получаем соотношение для концентраций окисленных форм вблизи катода в равновесном и неравновесном состоянии:

$$\frac{C_{I_3}^{sc}}{C_{I_30}^{sc}} = e^{\frac{2qE - q\varepsilon}{kT}} \quad (4.2.11)$$

Поделив (4.2.11) на (4.2.7) и учитывая, что потенциал анода равен U_a , а потенциал катода равен нулю, получим отношение концентрации активного компонента вблизи катода к концентрации активного компонента вблизи анода:

$$\frac{C_{I_3}^{sc}}{C_{I_3}^{sa}} = e^{-\frac{2q(U_a + \varphi_{liqc} - \varphi_{liqa})}{RT}} \quad (4.2.12)$$

В качестве модели микроакселерометра был выбран тороидальный канал с помещенной в него четырех электродной ячейкой (**Рис.4.4**), описанной выше.

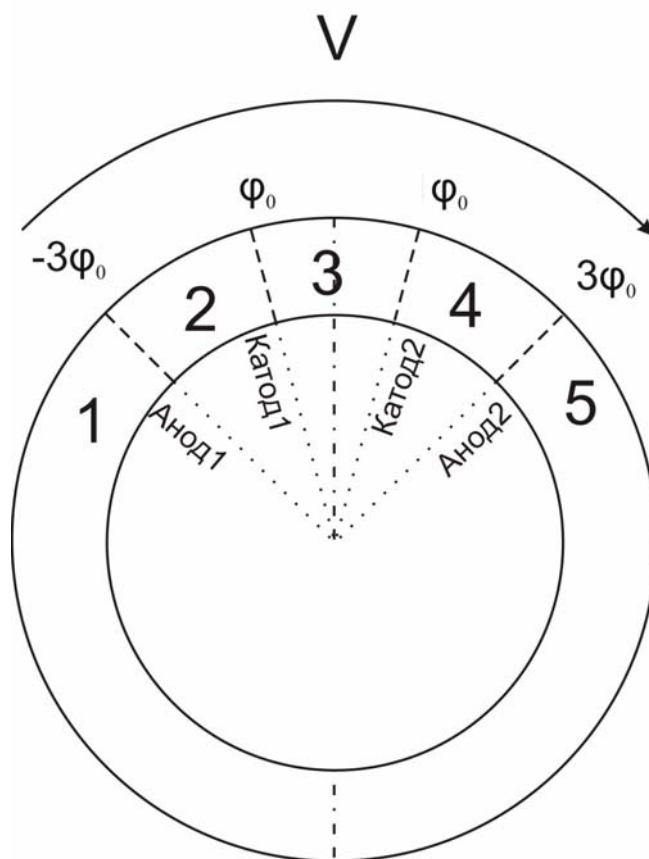


Рис. 4.4. Модель электрохимического акселерометра.

В рамках этой модели решалось уравнение стационарной конвективной диффузии:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} - VR \frac{\partial C}{\partial \varphi} = 0, \quad (4.2.13)$$

где D - коэффициент диффузии, V - скорость течения жидкости в канале, R - радиус тора, C - концентрация активных ионов электролита, $2\varphi_0$ - угловое расстояние между электродами.

Решение уравнения (4.2.13) для каждого из 5 объемов, разделенных электродами, находится в виде

$$C_i = A_i e^{\alpha \varphi} + B_i, \text{ где } \alpha = VR/D \quad . \quad (4.2.14)$$

Поскольку в выражении (4.2.12) $U_a \gg \varphi_{liq} - \varphi_{liq}$, то экспонента стремится к нулю, и, следовательно, можно принять, что концентрация активных ионов вблизи катодов равна 0. Таким образом, граничные условия на катодах можно записать следующим образом:

$$\varphi = \pm \varphi_0 : C_2 = C_3 = C_4 = 0 \quad (4.2.15)$$

Предполагая, что концентрации слева и справа на первом аноде равны - $C_1=C_2$, и аналогично на втором - $C_4=C_5$, и учитывая граничные условия (4.2.15) получаем соотношения между коэффициентами A_i и B_i :

$$A_2 = A_1 e^{-3\alpha\varphi_0} \frac{e^{\alpha\varphi}}{e^{-3\alpha\varphi_0} - e^{-\alpha\varphi_0}}, \quad B_2 = -B_1 \frac{e^{-\alpha\varphi_0}}{e^{-3\alpha\varphi_0} - e^{-\alpha\varphi_0}},$$

$$A_3 = B_3 = 0, \quad (4.2.16)$$

$$A_4 = A_5 e^{3\alpha\varphi_0} \frac{e^{\alpha\varphi}}{e^{3\alpha\varphi_0} - e^{\alpha\varphi_0}}, \quad B_4 = -B_5 \frac{e^{\alpha\varphi_0}}{e^{3\alpha\varphi_0} - e^{\alpha\varphi_0}}.$$

Используя выражение (1.1.3) для электродных токов, получаем:

$$I_{a1} = -\frac{qDS\alpha}{R} (A_1 e^{-\alpha\varphi_0} + B_1) \frac{1}{1 - e^{2\alpha\varphi_0}} \quad (4.2.17)$$

$$I_{c1} = \frac{qDS\alpha}{R} (A_1 e^{-3\alpha\varphi_0} + B_1) \frac{1}{e^{-2\alpha\varphi_0} - 1} \quad (4.2.18)$$

$$I_{c2} = -\frac{qDS\alpha}{R} (A_5 e^{3\alpha\varphi_0} + B_5) \frac{1}{e^{2\alpha\varphi_0} - 1} \quad (4.2.19)$$

$$I_{a2} = \frac{qDS\alpha}{R} (A_5 e^{3\alpha\varphi_0} + B_5 e^{2\alpha\varphi_0}) \frac{1}{e^{2\alpha\varphi_0} - 1} \quad (4.2.20)$$

Из условия равенства нулю суммы электродных токов, находим, что $B_1=B_5$.

Из условия равенства концентраций C_1 и C_5 во внешнем объеме, находим $A_5 = A_1 e^{-2\pi\alpha}$.

Зная равновесную концентрацию электролита C_0 , можем записать следующее условие: $\int_{\varphi} C d\varphi = 2\pi C_0$. Беря интеграл в каждом объеме и суммируя, получим следующее выражение:

$$B_1(2\pi - 4\varphi_0) - A_1 2\varphi_0 \frac{e^{-\alpha\varphi_0} - e^{3\alpha\varphi_0 - 2\pi\alpha}}{1 - e^{2\alpha\varphi_0}} = 2\pi C_0 \quad (4.2.21)$$

Т.к. $\varphi_0 \ll \pi$, из (4.2.21) следует, что $B_1 = C_0$.

Подставляя выражения (4.2.17), (4.2.18), (4.2.19) и (4.2.20) для электродных токов в (4.2.1) получаем следующее выражение для разности потенциалов вблизи анодов:

$$\varphi_{a2} - \varphi_{a1} = \frac{qDS\alpha}{R} \left(A_1 \frac{e^{-\alpha\varphi_0} - e^{3\alpha\varphi_0 - 2\pi\alpha}}{e^{2\alpha\varphi_0} - 1} R_a - C_0(R_a + R_c) \right) \quad (4.2.22)$$

Перепишем выражение (4.2.9) для исследуемой модели микроакселерометра следующим образом:

$$\frac{C_{a1}}{C_{a2}} = e^{\frac{2q(\varphi_{a2} - \varphi_{a1})}{kT}}, \quad (4.2.23)$$

где q - отрицательный заряд электронов, участвующих в реакции, k - константа Больцмана, φ_{a1} , φ_{a2} - потенциалы вблизи поверхности анодов, C_{a1} и C_{a2} концентрации активных компонентов на соответствующих анодах, выражения для которых, учитывая (4.2.14) и (4.2.16), можно записать следующим образом:

$$C_{a1} = A_1 e^{-3\alpha\varphi_0} + C_0 \quad (4.2.24)$$

$$C_{a2} = A_1 e^{-3\alpha\varphi_0 - 2\pi\varphi_0} + C_0 \quad (4.2.25)$$

Таким образом, подставляя (4.2.22), (4.2.24) и (4.2.25) в (4.2.23) мы получаем трансцендентное уравнение для нахождения параметра A_1 . Поэтому найдем аналитические выражения для электродных токов для двух случаев:

для малых скоростей- $\alpha\varphi_0 = \frac{VR\varphi_0}{D} \ll 1$ и для больших скоростей

$$\alpha\varphi_0 = \frac{VR\varphi_0}{D} \gg 1.$$

В первом случае выражения для коэффициента A_1 , концентраций C_i и электродных токов раскладывались по степеням α , ограничиваясь первой степенью. Степень экспоненты в (4.2.23) записывается следующим образом:

$$-\frac{2q}{kT} \Delta\varphi = 2\varphi_0 \Lambda \alpha \left(1 + \frac{R_c}{R_a} \right) - \Lambda \frac{A_1}{B_1}, \quad (4.2.26)$$

где $\Lambda = \frac{2q^2 DSR_a B_1}{kTR\varphi_0}$. Если представить отношение концентраций (4.2.23)

следующим образом $C_{a1}/C_{a2} = 1 + (C_{a1} - C_{a2})/C_{a2}$, то с учетом, что $V \rightarrow 0$ получаем:

$$C_{a1}/C_{a2} = 1 + A_1/C_0 \quad (4.2.27)$$

Поскольку из (4.2.21) следует, что при $V \rightarrow 0$ и $\varphi_0 \ll \pi$ коэффициент A_1 стремится к нулю, то логарифм отношения концентрации расписываем в ряд Тейлора:

$$\ln \frac{C_{a1}}{C_{a2}} \approx \frac{A_1}{C_0} \quad (4.2.28)$$

Приравнявая (4.2.26) и (4.2.28) получаем выражение для коэффициента A_1 :

$$A_1 = C_0 \frac{2\alpha\varphi_0\Lambda(1 + R_c/R_a)}{1 + \Lambda} \quad (4.2.29)$$

Учитывая полученное выражение (4.2.29) находим электродные токи в приближении $\alpha\varphi_0 = \frac{VR\varphi_0}{D} \ll 1$:

$$I_{a1} = \frac{B_1 2qDS}{R} \alpha \left(\frac{B_1\Lambda(1 + R_c/R_a)}{1 + \Lambda} - \frac{1}{2} \right) + \frac{B_1 qDS}{\varphi_0 R} \quad (4.2.30)$$

$$I_{c1} = -\frac{B_1 2qDS}{R} \alpha \left(\frac{B_1\Lambda(1 + R_c/R_a)}{1 + \Lambda} + \frac{1}{2} \right) - \frac{B_1 qDS}{\varphi_0 R} \quad (4.2.31)$$

$$I_{c2} = \frac{B_1 qDS}{R} \alpha - \frac{B_1 qDS}{R\varphi_0} \quad (4.2.32)$$

$$I_{a2} = \frac{B_1 2qDS}{R} \alpha + \frac{B_1 qDS}{R\varphi_0} \quad (4.2.33)$$

В случае $\alpha\varphi_0 = \frac{VR\varphi_0}{D} \gg 1$ выражение (4.2.22) упрощается следующим образом:

$$\varphi_{a2} - \varphi_{a1} = \frac{2qDS\alpha}{R} (A_1 e^{-3\alpha\varphi_0} R_a - C_0 (R_a + R_c)) \quad (4.2.34)$$

Выражение для отношения анодных концентраций преобразуется следующим образом:

$$\ln \frac{C_{a1}}{C_{a2}} \approx \ln \frac{A_1 e^{-3\alpha\varphi_0} + C_0}{C_0} \approx \frac{A_1 e^{-3\alpha\varphi_0}}{C_0} \quad (4.2.35)$$

Для $V \rightarrow \infty$ получаем выражение для коэффициента A_1 :

$$A_1 = C_0 \left(1 + \frac{R_c}{R_a} \right) e^{3\alpha\varphi_0} \quad (4.2.36)$$

Учитывая выражение (4.2.36) находим электродные токи в приближении $\alpha\varphi_0 = \frac{VR\varphi_0}{D} \gg 1$:

$$I_{a1} = \frac{2qDSC_0}{R} \alpha \left(1 + \frac{R_c}{R_a} \right) \quad (4.2.37)$$

$$I_{c1} = -\frac{2qDSC_0}{R} \alpha \left(2 + \frac{R_c}{R_a} \right) \quad (4.2.38)$$

$$I_{c2} = -\frac{2qDSC_0}{R} \alpha e^{-2\alpha\varphi_0} \quad (4.2.39)$$

$$I_{a2} = \frac{2qDSC_0}{R} \alpha. \quad (4.2.40)$$

В силу трансцендентности выражения (4.2.23) относительно коэффициента A_1 было проведено численное решение при характерных параметрах микроакселерометра: $q=e$, $D=2*10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $R=0.005 \text{ м}$, $\varphi_0=0.008$, $R_a=1 \text{ Ом}$ и $R_a=10 \text{ Ом}$, $R_c=5 \text{ Ом}$, $S=4*10^{-6} \text{ м}^2$, $T=293 \text{ К}$, $C_0=2*10^{-24} \text{ м}^{-3}$, $k=1.38*10^{-23} \text{ Дж/К}$.

В силу симметрии ячейки значения токов второй электродной пары эквиваленты значениям токов первой электродной пары при обратном направлении течения электролита, т.е. при $V=-V$. На **Рис. 4.5** приведены зависимости анодного и катодного токов при численном решении.

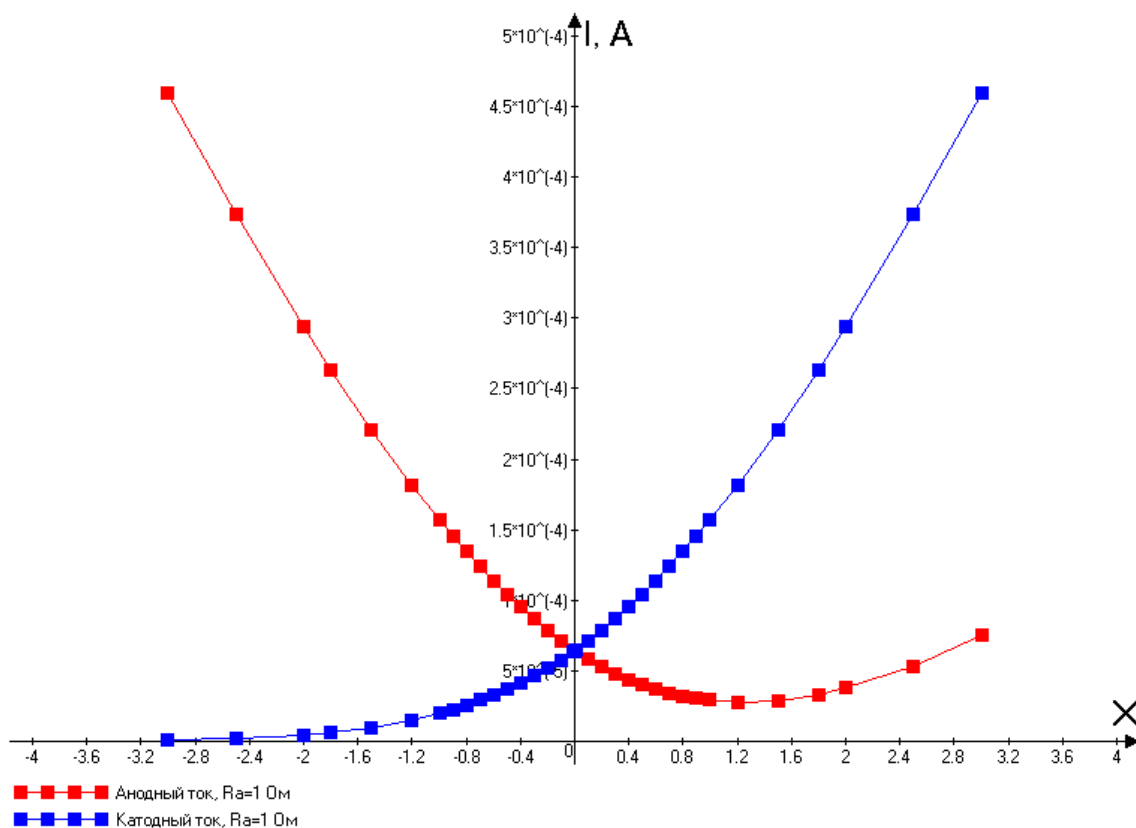


Рис. 4.5. Зависимости электродных токов от значения скорости: красные кривые – анодные ток, синие – катодные. По оси X отложена безразмерная величина $VR\varphi_0/D$. $VR\varphi_0/D = 1$ соответствует $V=50$ мкм/с.

Видно, что при протекании электролита из вне электродного узла (положительная скорость движения жидкости) катодный ток возрастает с увеличением скорости, поскольку увеличивается количество ионов I_3^- подводимых к катоду. Кривая анодного тока имеет минимум при $X=1.2$ (60 мкм/с). Спад анодного тока при малых скоростях объясняется увеличением концентрации окисленной формы I_3^- вблизи электрода. Дальнейший рост скорости потока электролита и, соответственно, увеличение концентрации окисленной формы I_3^- приводит к уменьшению потенциала вблизи анода на расстоянии д.э.с. и росту электрического тока в направлении от катода к аноду. При обратном течении жидкости катодный ток уменьшается и стремится к 0 при больших скоростях, поскольку в межкатодном пространстве концентрация активных ионов равна нулю.

Анодный же ток увеличивается, увеличивается количество ионов I^- подводимых к аноду.

4.3. Постановка эксперимента.

Для проверки теории был поставлен эксперимент, заключающийся в измерении электродных токов при различных углах наклона оси чувствительности акселерометра относительно вектора ускорения свободного падения в установившемся состоянии. При этом через электроды будет проходить постоянный поток электролита.

Для исследования зависимостей электродных токов от приложенного внешнего постоянного ускорения были дополнительно изготовлены два образца микроакселерометров со следующими расстояниями между электродами: образец №2– анод-катодное расстояние 0,7 мм, катод-катодное расстояние 3 мм; образец №3- анод-катодное расстояние 0.05 мм; катод-катодное расстояние- 0.05 мм.

Эксперимент проходил следующим образом (**Рис. 4.6**). Исследуемый образец (1) и опорный акселерометр ADXL103 (2) помещался на вращающуюся вокруг горизонтальной оси платформу (3). Датчики устанавливались таким образом, чтобы оси чувствительности (ОЧ) были перпендикулярны оси вращения платформы (ОВ). Блок управления (5) шаговым двигателем (4) был запрограммирован таким образом, чтобы платформа делала поворот на 10° каждые 40 мин. За это время датчик выходил на стационарный режим работы. Одновременно велась непрерывная запись сигнала с каждого электрода. Пример записи электродных токов приведен на **Рис 4.7**.

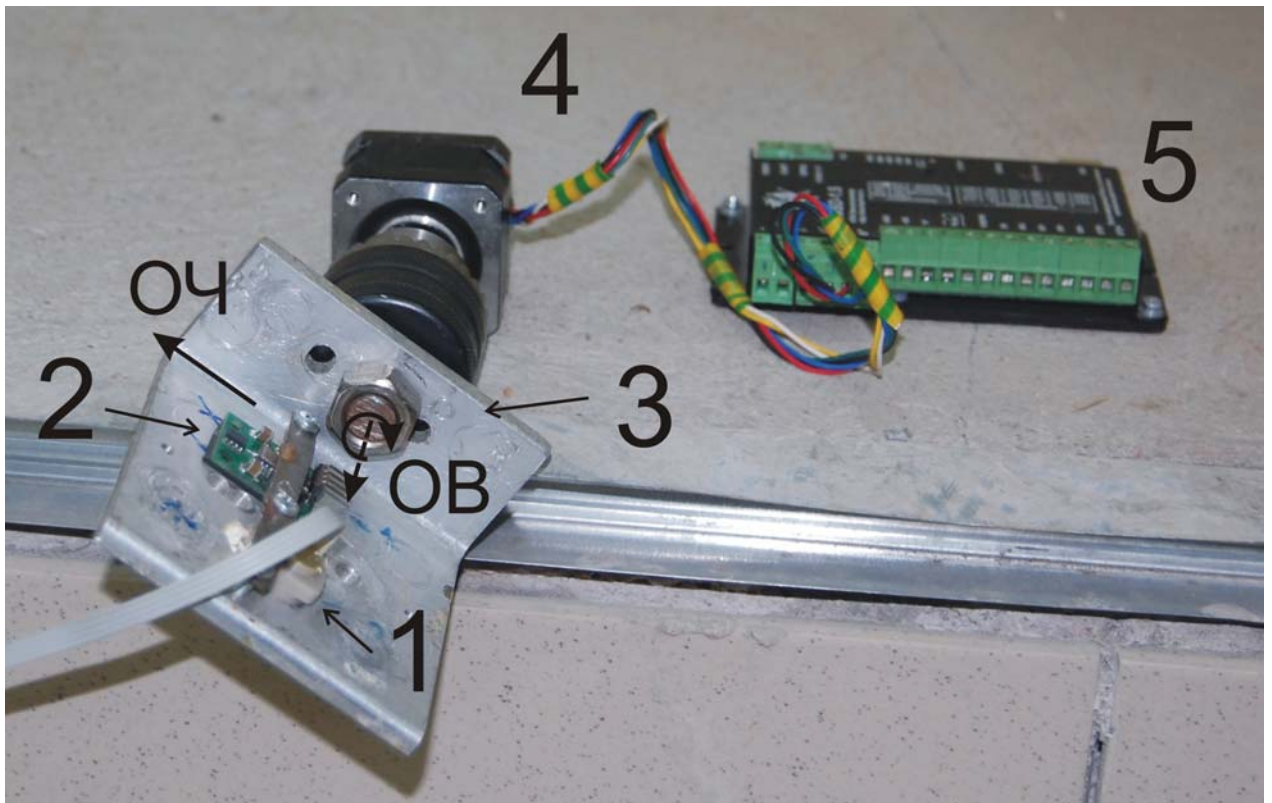


Рис. 4.6. Схема эксперимента.

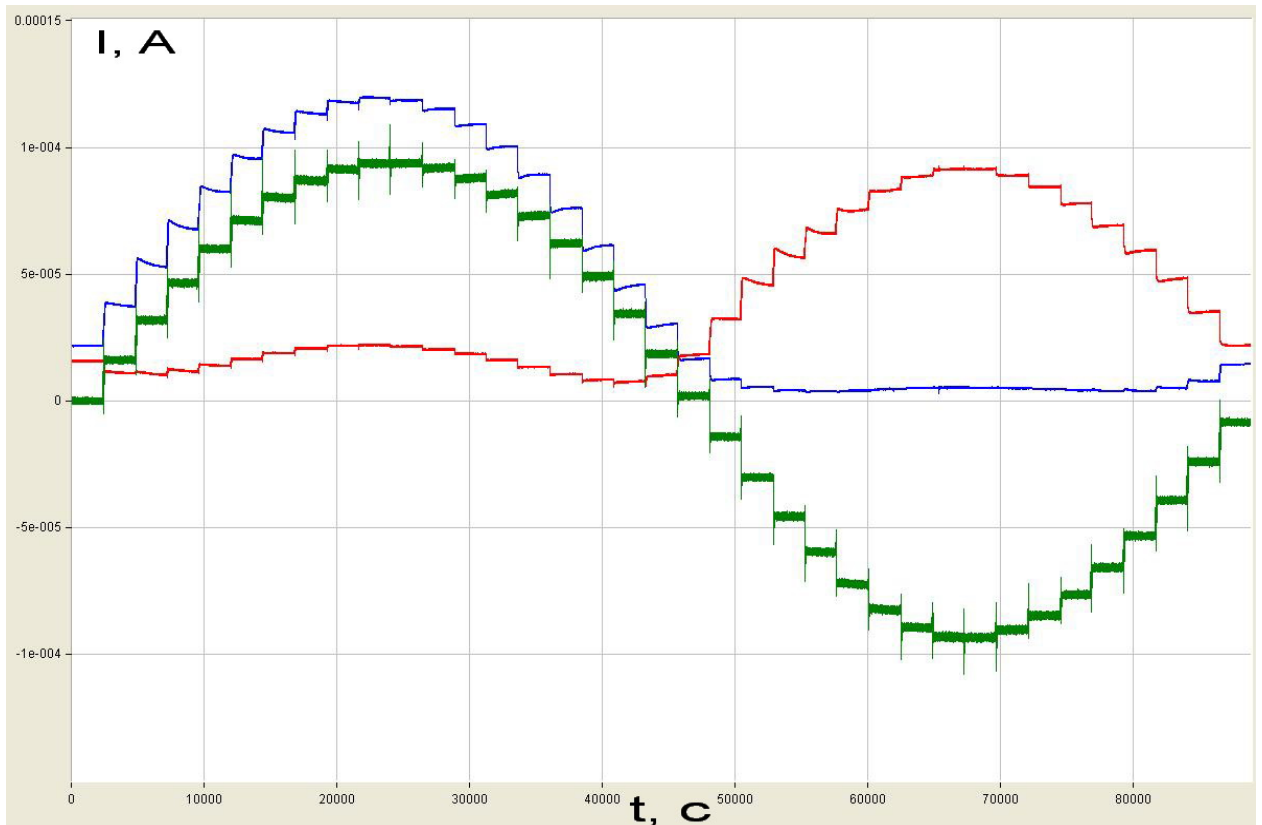


Рис.4.7. Записи электродных токов микроакселерометра (образец №2) и опорного акселерометра ADXL103 при вращении платформы вокруг горизонтальной оси на 360°: синяя- катодный ток, красная- анодный ток, зеленая- сигнал акселерометра ADXL103 выраженный в $\times 10^4$ В.

4.3.1. Учет влияния изменения температуры.

Поскольку длительность каждого эксперимента составляла ~24 часа, стало необходимо учитывать изменение температуры в ходе эксперимента. Для этого была выполнена специальная электронная схема (Рис. 4.8), в которой с помощью диода LM285M-1.2 [88] на вход 2 операционного усилителя TLE2064ID [89] через резистор RX4 (47 кОм) подавалось стабилизированное напряжение 1.2 В (Out 7). С выхода 1 операционного усилителя TLE2064ID снималось напряжение на терморезисторе RTX (47 кОм).

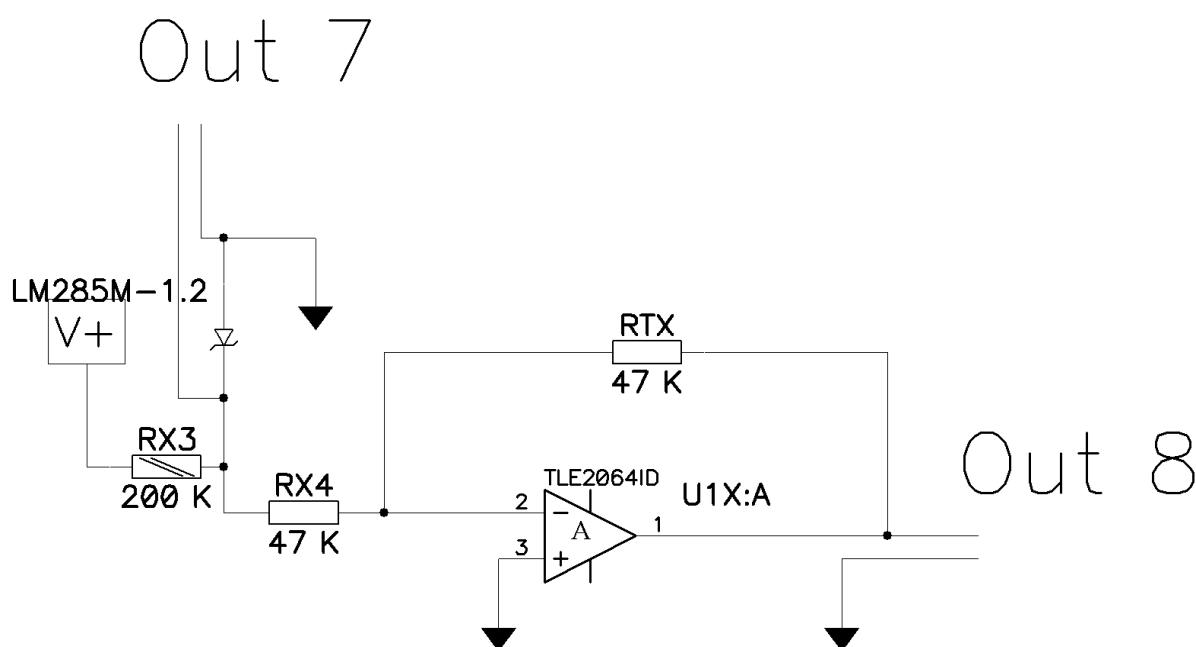


Рис.4.8. Электронная схема для учета влияния изменения температуры.

Представим электродный ток микроакселерометра и напряжение с терморезистора используя разложение в ряд Тейлора вблизи T_0 :

$$I = I_0(T) + I_s = I_0(T_0) + \frac{\partial I}{\partial T} \Delta T + I_s, \quad (4.3.1)$$

$$U = U_0(T_0) + \frac{\partial U}{\partial T} \Delta T, \quad (4.3.2)$$

где I_0 - фоновый электродный ток в горизонтальном положении, T_0 - температура в начальный момент времени, I_s - сигнальный электродный ток, U_0 - напряжение на терморезисторе в начальный момент времени при температуре T_0 .

Выразим ΔT из (4.3.2) и подставим в (4.3.1):

$$I = I_0(T_0) - U_0 \frac{\partial I / \partial T}{\partial U / \partial T} + U \frac{\partial I / \partial T}{\partial U / \partial T} + I_s \quad (4.3.3)$$

Таким образом, электродный ток с учетом изменения температуры можно представить следующим образом:

$$I - I_0(T_0) = (U - U_0)K + I_s, \quad (4.3.4)$$

где $K = \frac{\partial I / \partial T}{\partial U / \partial T} = \frac{\partial I}{\partial U}$.

Коэффициент K находим, зная на сколько изменился электродный ток при повороте на 180° из начального горизонтального положения и на сколько изменилось напряжение на терморезисторе.

На **Рис. 4.9** приведена запись с терморезистора RTX. На **Рис. 4.10** приведена запись анодного тока образца №2 и ее коррекция с учетом изменения температуры.

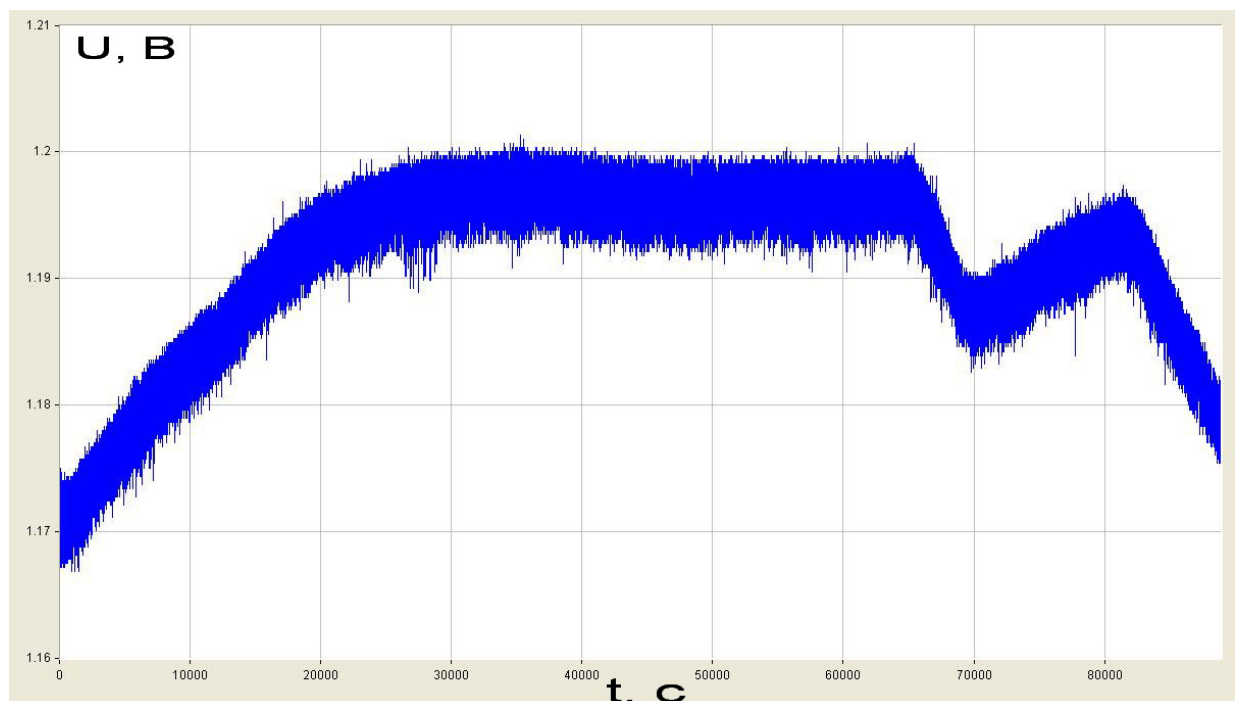


Рис. 4.9. Запись напряжения с терморезистора.

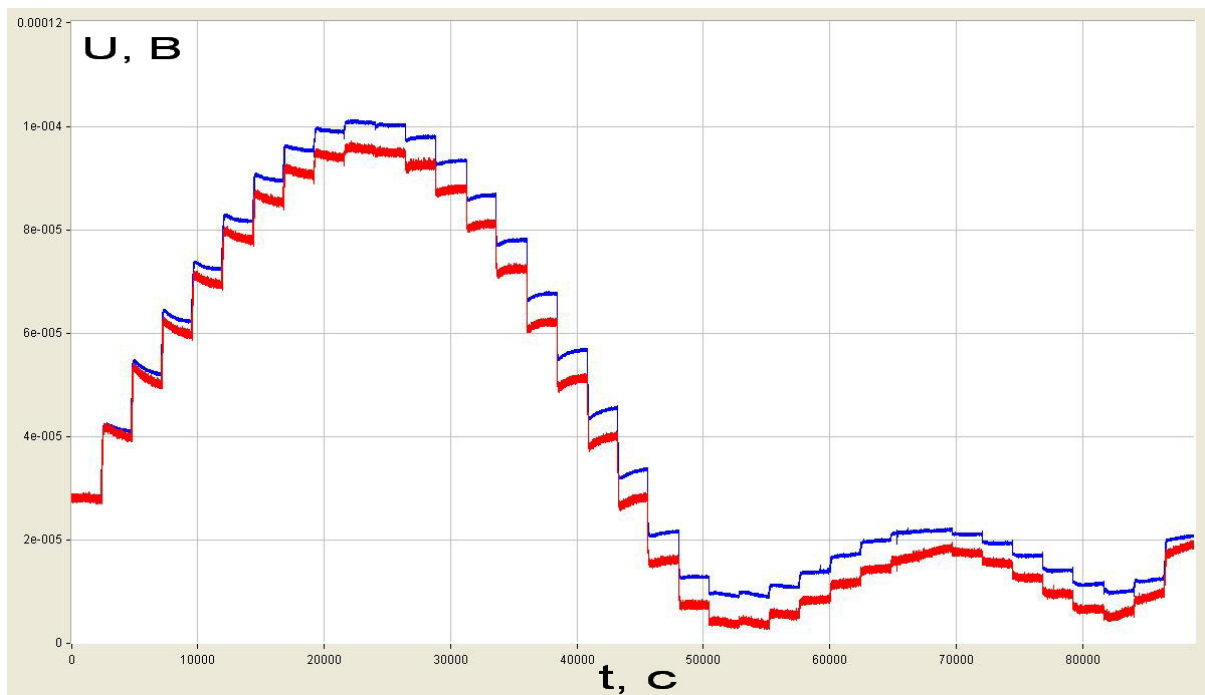


Рис. 4.10. Учет изменения температуры в ходе эксперимента: синяя – запись анодного тока, красная – запись анодного тока с учетом изменения температуры.

4.3.2. Обсуждение экспериментальных результатов.

На **Рис.4.11-4.13** приведены зависимости установившихся электродных токов от действующего внешнего ускорения для трех образцов микроакселерометров в каждом положении.

При увеличении внешнего ускорения до g , токи образца №1 приходят в режим насыщения. По всей видимости, при больших сигналах падение потенциала в объеме электролита становится настолько велико, что электрохимическая ячейка выходит из режима предельного тока, перестает выполняться условие равенства нулю концентрации на катодах и построенная модель выходит за пределы своей применимости.

В ходе проведенных экспериментов выявлена закономерность, что с уменьшением анод-катодного расстояния наблюдаемый минимум анодного тока смещается в сторону увеличения действующего ускорения. Так, минимум для образца №2 наблюдается при ускорении $0.3 g$, для образца №1 – при ускорении $0.5 g$, для образца №3 минимума не наблюдается, что вероятно связано с недостаточно большим ускорением.

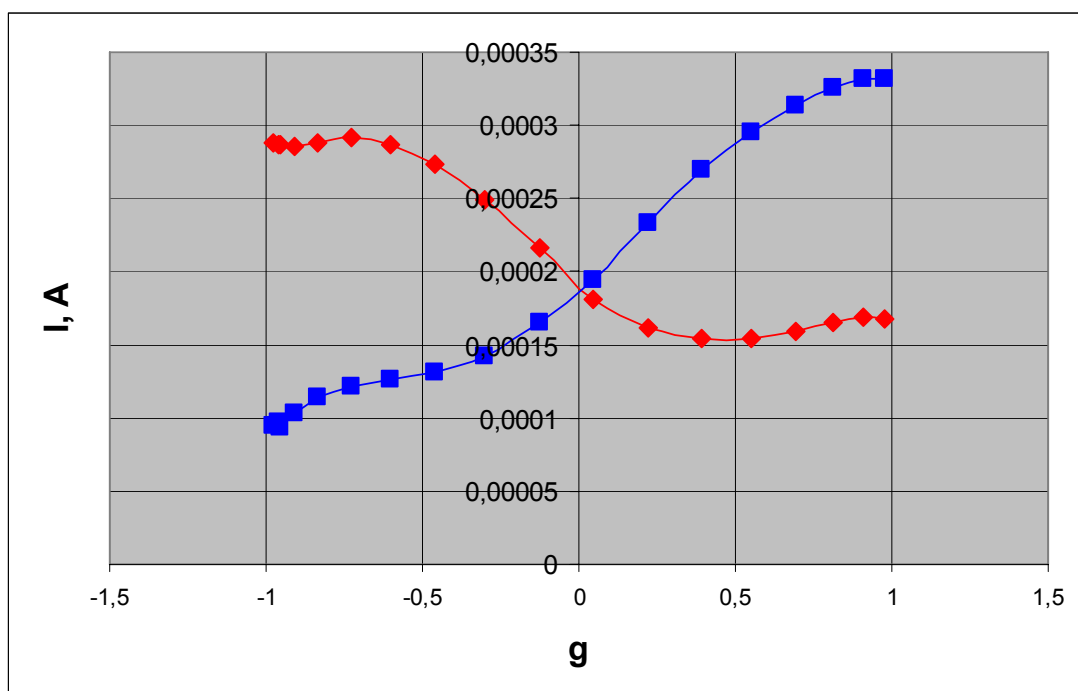


Рис. 4.11. Экспериментальные зависимости электродных токов образца №1 от действующего постоянного ускорения. Красная кривая– анодный ток, синяя– катодный ток.

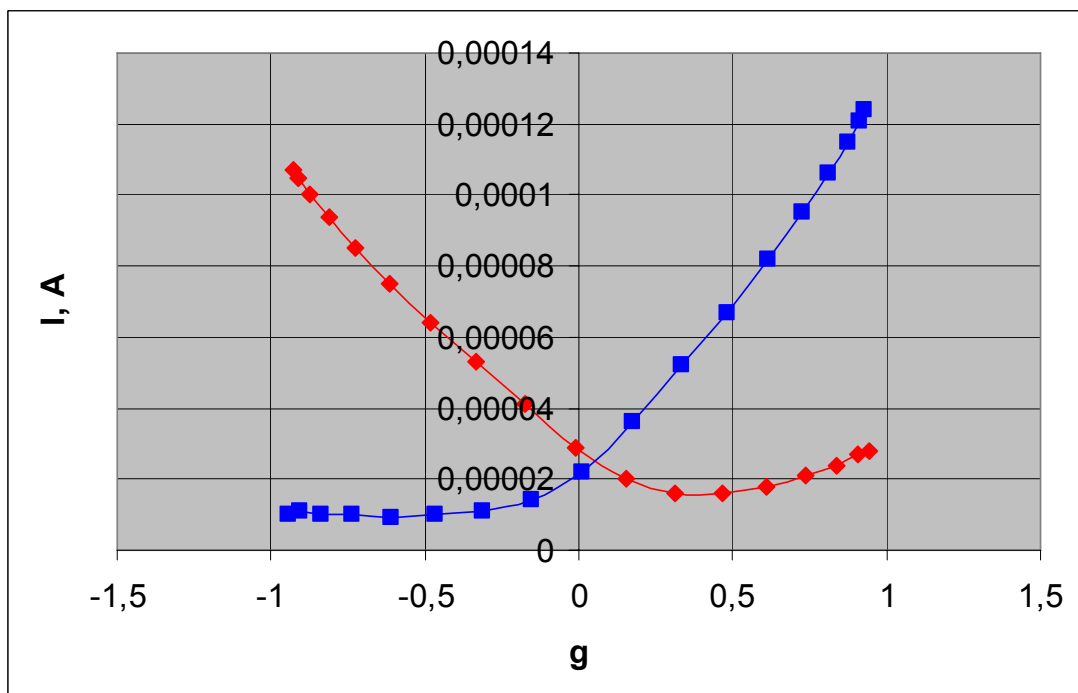


Рис. 4.12. Экспериментальные зависимости электродных токов образца №2 от действующего постоянного ускорения. Красная кривая– анодный ток, синяя– катодный ток.

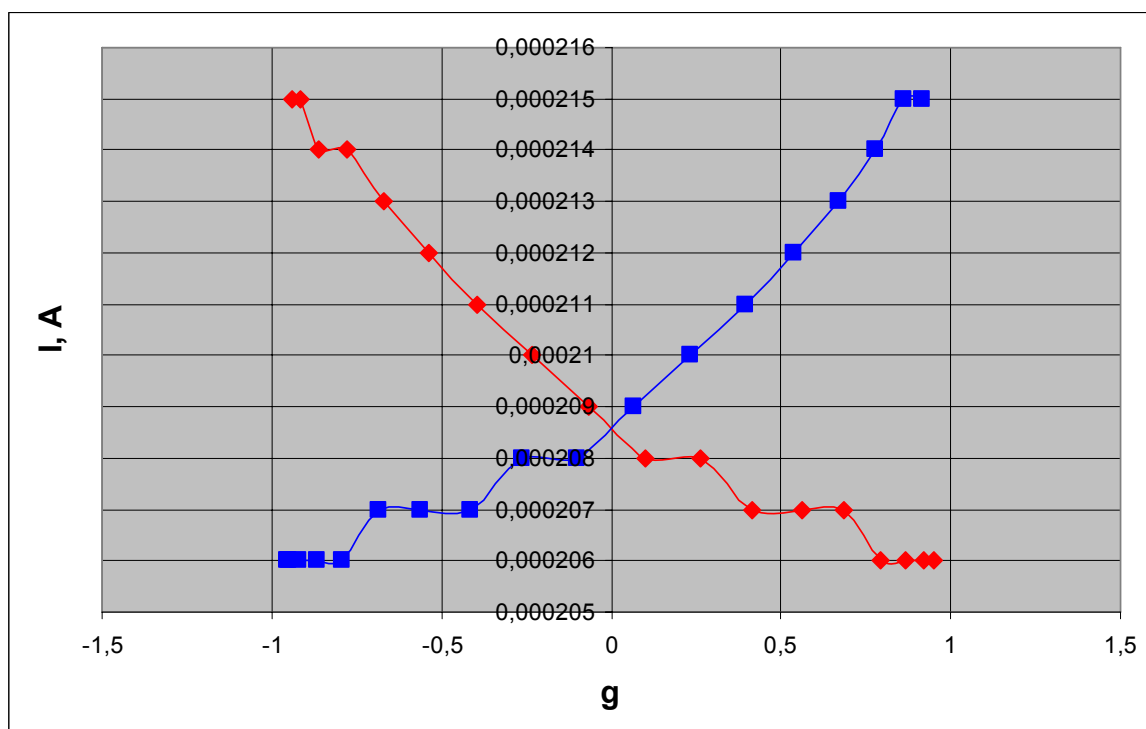


Рис. 4.13. Экспериментальные зависимости электродных токов образца №3 от действующего постоянного ускорения. Красная кривая— анодный ток, синяя— катодный ток.

Был проведен анализ полученных выражений для электродных токов и сравнение с экспериментальными результатами. Из разложений (4.2.30-4.2.33) при $V=0$ получаем, что электродные токи обратно пропорциональны $R\varphi_0$. Для экспериментальных образцов значения электродных токов при $V=0$ следующие: образец №1 – 190 мкА, образец №2- 29 мкА, образец №3- 209 мкА. Нормировав электродные токи (4.2.30-4.2.33) на их величины при $V=0$, получим, что крутизна преобразования (коэффициент при V) прямо пропорционален межэлектродному расстоянию $R\varphi_0$. Для экспериментальных зависимостей нормированные значения коэффициента пропорциональности также имеют пропорциональную межэлектродному расстоянию зависимость: образец №1- катодный ток- 1.7 g^{-1} , анодный ток- -1.03 g^{-1} ; образец №2- катодный ток- 4.3 g^{-1} , анодный ток- -2.5 g^{-1} ; образец №3- катодный ток- 0.028 g^{-1} , анодный ток- -0.03 g^{-1} . В абсолютных величинах наибольшая крутизна преобразования катодного тока у образца №1 – 330 мкА/g (102 мкА/g – для образца №2, $6,3 \text{ мкА/g}$ – для образца №3).

Поскольку электродные токи (4.2.30-4.2.33) и (4.2.37-4.2.40) зависят от сопротивления R_a и отношения R_c/R_a , то в рамках численного решения были построены зависимости электродных токов для значений сопротивления $R_a=1$ Ом и $R_a=10$ Ом (Рис. 4.14). Полученные результаты показывают, что с уменьшением сопротивления R_a , соответствующее уменьшению анод-катодного расстояния, минимум анодного тока смещается в сторону увеличения скорости жидкости.

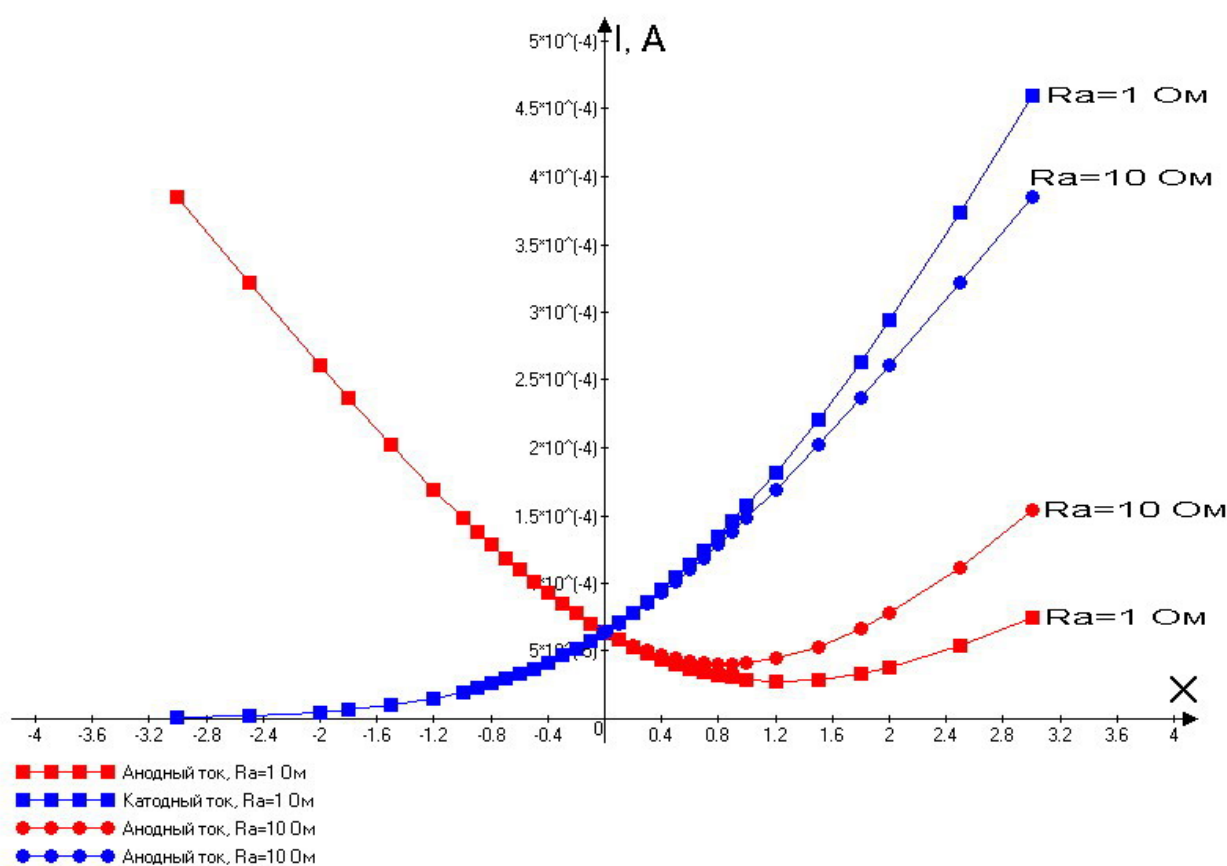


Рис. 4.14. Зависимости электродных токов от значения скорости: красные кривые – анодные ток, синие – катодные. По оси X отложена безразмерная величина $VR\phi_0/D$.

Из представленных выше теоретических и экспериментальных результатов можно заключить, что АЧХ электродных токов имеет смысл рассматривать в области малых внешних воздействий, где наблюдается линейная зависимость токов от внешнего ускорения. Так для образцов №1 и №2 этот диапазон составляет $\pm 0.1g$. Для образца №3 линейная зависимость

наблюдается во всем диапазоне $\pm g$ (Рис. 4.13). Проведенные эксперименты показали, что для образца №3 АЧХ анодного и катодного токов совпадают на низких частотах (Рис. 4.15), что соответствует результатам второй главы.

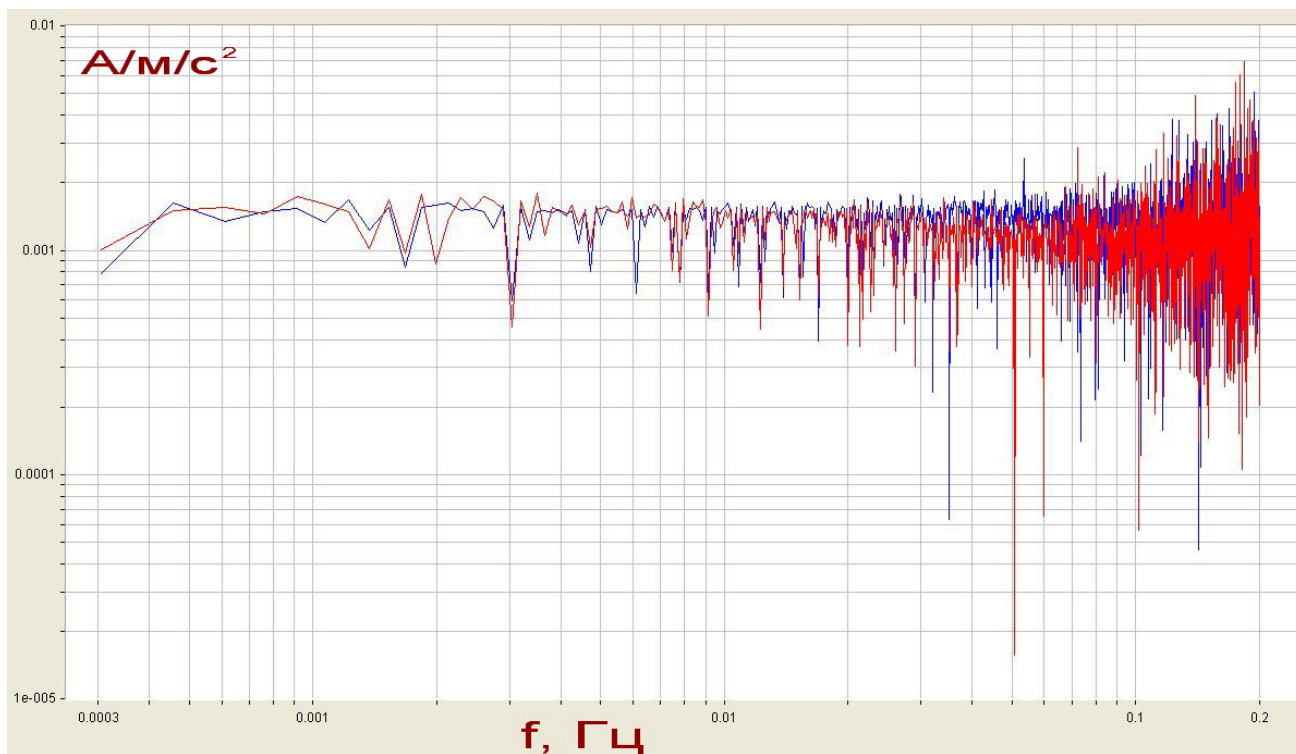


Рис. 4.15. АЧХ электродных токов образца №3 микроакселерометра, полученные методом поворота. Синяя- АЧХ катодного тока, красная- АЧХ анодного тока.

Также были экспериментально получены АЧХ разностных катодных токов трех образцов микроакселерометров как методом поворота, так и на калибровочном стенде (Рис. 4.16), из которых можно сделать вывод, что у образца №1 чувствительность к постоянному линейному ускорению выше (0.13 В/м/с^2), чем у образцов №2 (0.045 В/м/с^2) и №3 (0.0025 В/м/с^2).

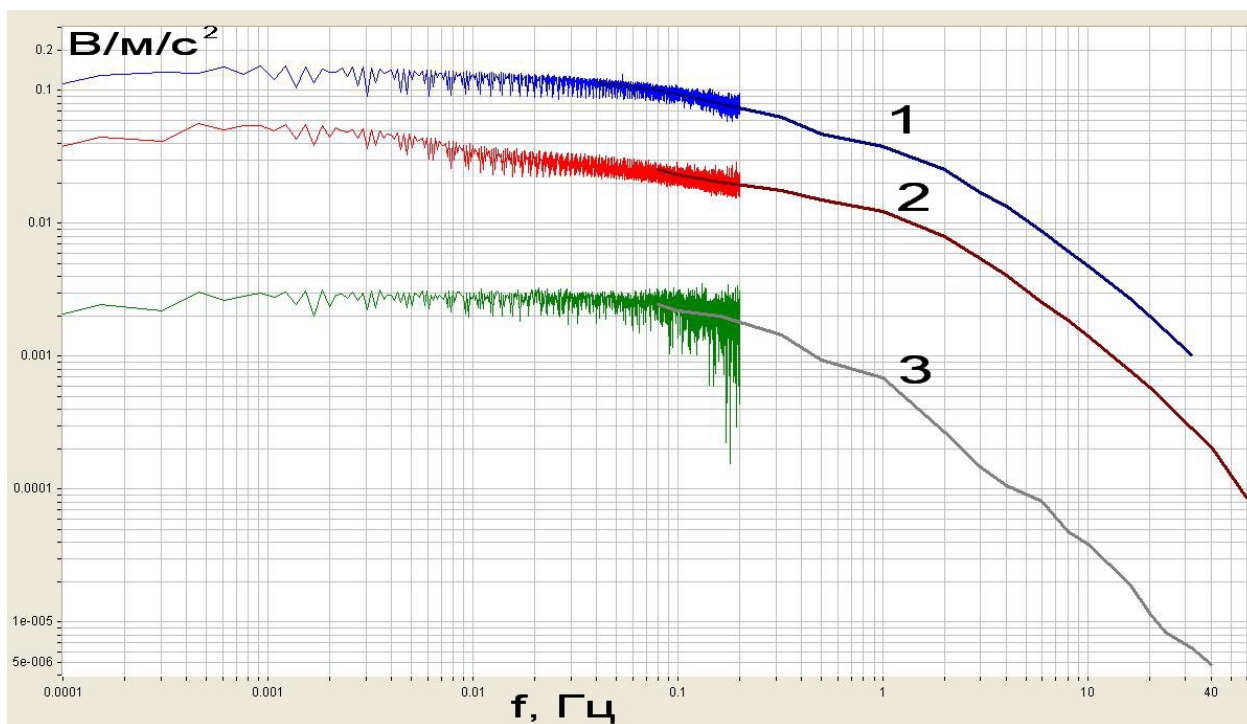


Рис. 4.16. АЧХ образцов микроакселерометров: синяя– образец №1, красная- образец №2, зеленая/серая- образец №3.

4.4. Обобщение результатов и заключение.

Полученные в данной главе теоретические и экспериментальные результаты хорошо качественно и количественно согласуются между собой и результатами других глав. А также подтверждают теорию о том, что для полного и адекватного описания работы измерителей параметров движения, основанных молекулярно-электронном переносе необходимо учитывать многие параметры системы и процессы переноса.

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод о наилучшей конфигурации электродного узла. Поскольку выходным током датчика является разностный катодный ток, то точки зрения крутизны преобразования, наилучшей конфигурацией электродного узла является узел образца №1, поскольку в диапазоне сигнала $\pm g$ катодные токи имеют наибольший коэффициент преобразования и линейную зависимость практически во всем измеренном диапазоне. Также образец №1 имеет наиболее высокую чувствительность к постоянному ускорению.

Заключение.

Основные результаты, полученные в диссертации, могут быть сформулированы следующим образом:

1) Экспериментально обнаружена возрастающая от нуля до π разность фаз анодного и катодного тока четырехэлектродного преобразующего механические движения в электрический ток узла электрохимического акселерометра с ростом частоты внешнего воздействия от 0,01 Гц до 80 Гц. Также обнаружен рост отношения амплитудо-частотной характеристики катодного тока к амплитудо-частотной характеристике анодного тока от 1 до значения порядка 20 с ростом частоты в том же диапазоне.

2) Показано, что различное поведение анодного и катодного токов объясняется изменением концентрации активных ионов на анодах при ее неизменном значении на катодах. Получены аналитические выражения для электродных токов в рамках этой модели.

3) Сформулированы граничные условия, учитывающие кинетику реакций на границе электрод-электролит и приводящие к зависимости концентрации активных ионов на анодах от распределения потенциала в преобразующем электродном узле. В рамках модели переноса заряда в преобразующем элементе электрохимического акселерометра, основанной на уравнении конвективной диффузии со сформулированными граничными условиями и с учетом конечной электропроводности раствора получены аналитические выражения для анодных и катодных токов в случае стационарного течения жидкости. Показана немонотонность поведения анодного тока с увеличением скорости потока жидкости. Результаты теоретического моделирования и экспериментальные данные по измерению анодных и катодных токов в стационарном потоке жидкости находятся в хорошем качественном соответствии между собой.

4) Разработан и изготовлен малогабаритный высокочувствительный акселерометр с инерциальной массой, создаваемой электрохимическими

методами, позволяющий измерять постоянное линейное ускорение. Установлено, что его динамические и шумовые характеристики не уступают аналогам. Собственный шум составляет величину $\sim 35 \mu\text{g}/\sqrt{\text{Гц}}$, чувствительность 1 В/г, коэффициент нелинейных искажений не более 0,5%, величина нестабильности нулевого смещения 2,5 $\mu\text{г}$.

Список литературы:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П., Физическая химия. Москва: Высшая школа, 1999 г. С. 527.
2. Абрамович И.А., Агафонов В.М., Дараган С.К., Козлов В.А., Харламов А.В. Разработка сейсмодатчиков на новых технологических принципах (молекулярная электроника) // Сейсмические приборы. Вып.31 – М.: ОИФЗ РАН, 1999, с. 56-71.
3. Абрамович И. А., Козлов В. А., Петькин Н. В., Федорин В. А. Сейсмоприемники крутильных колебаний и их роль в оценке сейсмического поля ближней и дальней зоны источника землетрясений // сб.: Физические основы жидкостных и твердотельных измерительных систем и устройств обработки информации. М.: МФТИ, 1994.
4. Фиш М.Л., Лаптев Ю.В. Диффузионные преобразователи неэлектрических величин. Киев: Техника, 1979.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия, Л.: Издательство “Химия”, 1969, С. 608.
6. Larkam C. W. Theoretical Analysis of the Solion Polarized Cathode Acoustic Linear Transducer. // The Journal of Acoustical Society of America, Vol. 37, No 4, 664-678, April 1965.
7. Ньюман Дж. Электрохимические системы, М.: Мир, 1977, 463 с.
8. Введение в молекулярную электронику. Под ред. Н.С. Лидоренко. // М., Энергоатомиздат, 1984.
9. Графов Б.М. О влиянии периодически изменяющегося во времени гидродинамического потока на предельный диффузионный поток // Электрохимия. М.: Наука, 1968. Т. 4. С. 542-545.
10. Козлов В.А., Терентьев Д.А. Исследование частотных характеристик пространственно ограниченной электрохимической ячейки в условиях конвективной диффузии. // Электрохимия, 2002, том 38, вып. 9, с. 1104-1112.

11. Козлов В.А., Терентьев Д.А. Передаточная функция диффузионного преобразователя при частотах выше гидродинамической. // Электрохимия, 2003, том 39, вып. 4, с. 443-449.
12. Вяселев М. Р., Мифтахов А. Г., Султанов Э. И. Теория электрохимического преобразователя переменного тока на основе двумерной модели // Электрохимия. 2002., Т. 38., №2, С. 239.
13. Козлов В.А., Коршак А.С., Петькин Н.В. Электрохимия 1991, т.27 в 1, с. 20-25.
14. Бабанин А.В., Козлов В.А., Петькин Н.В., Электрохимия 1990, т. 26, в 5, с. 601-606.
15. Криштоп В.Г. Нестационарная конвективная диффузия в микромасштабных молекулярно-электронных структурах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.
16. Wagner C. // Trans. Electrochem. Soc. 1949. V. 95. P. 161.
17. Tobias C.W., Eisenberg M., Wilke C.R. // J. Electrochem. Soc. 1952. V. 99. P. 359.
18. Левич В.Г. Физико_химическая гидродинамика. М.: Изд_во АН СССР, 1959. 699 с.
19. Maru Y., Ito S., Oyama S., Kondo Y. // Denki Kagaku. 1970. V. 38. P. 343.
20. Selman J.R., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 1070.
21. Taylor J.L., Hanratty T.J. // Electrochim. Acta. 1974. V. 19. P. 529.
22. Eklund A., Alavyoon F., Karlsson R.I. // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. P. 695.
23. Jiang H.D., Ostrach S., Kamotani Y. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1996. V. 39. P. 841.
24. Григин А.П., Давыдов А.Д. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1237.
25. Grigin A.P., Davydov A.D. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 493. P. 16.
26. Chung M.>H. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 3959.

27. Волгин В.М., Григин А.П., Давыдов А.Д. // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 371.
28. Yang X., Eckert K., Heinze A., Uhlemann M. // J. Electroanal. Chem. 2008. V. 613. P. 97.
29. Kawai S., Fukunaka Y., Kida S. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. F99.
30. Волгин В.М., Жуков А.В., Жукова Г.Н., Давыдов А.Д. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1079.
31. Incropera F.P., DeWitt D.P., Bergman T.L., Lavine A.S. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. N.Y.: Wiley, 2006. P. 997.
32. Jiji L.M. Heat Convection. Berlin: Springer, 2006. P. 434.
33. Martynenko O.G., Khramtsov P.P. Free_Convective Heat Transfer. Berlin: Springer, 2005. 516 p.
34. Волгин М.В., Давыдов А.Д. Численное моделирование естественной конвекции раствора электролита с тремя сортами ионов в электрохимической ячейке с вертикальными электродами. // Электрохимия 2010, Т. 46, № 12, с. 1453–1464.
35. Бограчев Д.А., Волгин В.М., Давыдов А.Д. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1341.
36. Agafonov V., Sun Zh. 3D numerical simulation of the pressure driven flow in the four-electrode rectangular microelectrochemical accelerometer. // Sensors and Actuators B. Chemical. V. 146 (2010), P. 231-238.
37. Agafonov V., Sun Zh. Computational study of the pressure driven flow in the four-electrode rectangular microelectrochemical accelerometer with infinite aspect ratio. // Electrochimica Acta. V. 55 (2010), P. 2036-2043.
38. J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, Electrochemical Systems, third ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2004, pp. 271–291.
39. G.G. Aseyev, Electrolytes Transport Phenomena: Methods for Calculation of Multicomponent Solutions and Experimental Data on Viscosities and Diffusion Coefficients, Begell House, Inc., New York, 1998, pp. 1–2.

40. Егоров Е. В., Козлов В. А., Яшкин А. В. «Фазо-частотная характеристика передаточной функции пространственно ограниченной электрохимической ячейки» // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 12. С. 1-7.
41. Нариманов Е. Е., Сахаров К. А. Исследование спектральных характеристик диффузионных преобразователей // в сб.: Физические основы жидкостных и твердотельных измерительных систем и устройств обработки информации. М.: МФТИ, 1994.
42. Криштоп В. Г., Шабалина А. С. Частотная характеристика диффузионного датчика механических сигналов на высоких частотах // XLVI Научная конференция Московского физико-технического института. г. Долгопрудный, 2002 г. Труды конференции.
43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. Москва: Наука. 1976 г.
44. Новиков Е.А. Функционалы и метод случайных сил в теории турбулентности // ЖЭТФ. 1964. Т.47, вып.5(11). С.1919.
45. Ван дер Зил А. Флуктуации в радиотехнике и физике, М.: Госэнергоиздат, 1958, 296 с.
46. Ван дер Зил А. Флуктуационные явления в полупроводниках М.: ИЛ, 1961, 232 с.
47. Van Vliet K.M., Fasset J.R. Fluctuation Phenomena in Solids, New York and London, 1956, 354 p.
48. Ван дер Зил А. Шум. Источники, описание, измерение. М.: Сов. Радио, 1973, 229 с.
49. Ван дер Зил А. Шум при измерениях. М.: Мир, 1979, 292 с.
50. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах, М.: Мир, 1986, 399 с.
51. Антохин А. Ю., Козлов В.А. Неравновесный шум в молекулярно-электронных преобразователях // Физические процессы в приборах электронной и лазерной техники. МФТИ . М. 1995. С. 150-154.

52. Козлов В.А., Сахаров К.А. Собственные шумы молекулярно – электронных преобразователей диффузионного типа // Физические основы жидкостных и твердотельных измерительных систем и устройств обработки информации. МФТИ . М. : 1994. С. 43-49.
53. Barker G. C. J. *Electroanalytical Chemistry*. – 1969. –V. 21. – P. 127.
54. Джонс М Х., *Электроника – практический курс.*, Москва: Постмаркет, 1999. – 528 с.
55. Сафонов М.В. Конвективная диффузия и шумы в молекулярно-электронных структурах // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Долгопрудный 2007 г.
56. Зайцев Д.Л., Дудкин П.В., Агафонов В.М. «Вихревые флуктуирующие потоки и их вклад в шумы молекулярно-электронных преобразователей» // Известия вузов. Электроника. №5, 2006 г. С. 61-68.
57. Козлов В.А., Сафонов М.В. Собственные шумы молекулярно-электронных преобразователей // Журнал технической физики, 2003, том 73, вып 12, С. 81–84.
58. Ключ Ю.В., Сафонов М.В. Зависимость дифференциального импеданса и шума молекулярно-электронного преобразователя от концентрации активных ионов // Труды XLIX научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”, Москва – Долгопрудный, 2006, С. 100.
59. Резникова Л.А., Моргунова Е.Е., Бограчев Д.А., Григин А.П., Давыдов А.Д. Предельный ток в системе йод-йодид на вертикально расположенном электроде в условиях естественной конвекции // Электрохимия, 2001, том 37, № 4, С. 442–447.
60. Моргунова Е.Е., Резникова Л.А., Григин А.П., Давыдов А.Д. Конвективная неустойчивость предельного тока реакции восстановления трииодида в электрохимической ячейке с горизонтальными электродами // Электрохимия, 2001, том 37, № 9, С. 1138–1142.

61. Сафонов М.В. Флуктуации диффузионного тока молекулярно-электронного преобразователя в условиях свободной конвекции // Электронный журнал «Исследовано в России», 2004, С. 2433–2447.
62. Schottky W. // Ann. d. Phys., 1918, vol. 57, pp. 541–567.
63. Зайцев Д. Л. Исследование собственных шумов молекулярно-электронного преобразователя диффузионного типа // Дипломная работа на соискание степени бакалавра. Долгопрудный 2003 г.
64. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем // Электрохимия, 1974, том 10, № 1, С. 3–24.
65. Тягай В.А. Исследование неравновесных электрохимических шумов системы Pt–I–I₃– // Электрохимия, 1967, том 3, № 11, С. 1331–1339.
66. Gelb, A., TASC Staff, Applied Optimal Estimation, Cambridge MA: M.I.T.Press, 1973.
67. Embree P. M., Danieli, D. C++ Algorithms for Digital Signal Processing. Prentice-Hall, Inc., 1999.
68. Brown R. G. Introduction to Random Signal Analysis and Kalman Filtering. John Wiley & Sons, Inc., 1983.
69. IEEE Std 952-1997. IEEE Standard Specification Format Guide and Test Procedure for Single –Axis Interferometric Fiber Optic Gyros.
70. Stockwell W. Bias Stability Measurement: Allan Variance. Crossbow Technology, Inc. Visited February 26, 2004.
71. Tehrani M. M. Ring Laser Gyro Data Analysis with Cluster Sampling Technique. Proceedings of SPIE, vol. 412.
72. Keshner M. S. 1/f Noise, Proceedings of the IEEE, vol.70, no.3, pp.212-218, March 1982.
73. Papoulis A., Probability, Random Variables, and Stochastic Process. Third Edition, McGraw-Hill, Inc, 1991.
74. Lawrence C. N, Darryl J. Pines. Characterization of Ring Laser Gyro Performance Using the Allan Variance Method. Journal of Guidance, Control, and Dynamics, Vol. 20, No. 1: Engineering Notes, p 211-214. January-February, 1997.

75. IEEE Std 1293-1998. IEEE Standard Specification Format Guide and Test Procedure for Linear, Single-Axis, Non-gyroscopic Accelerometers.
76. Введение в молекулярную электронику / под ред. Лидоренко Н.С. М.: Энергоатомиздат, 1984.
77. Боровков В.С., Графов Б.М., Новиков А.А. и др. Электрохимические преобразователи первичной информации. // М., Машиностроение, 1969.
78. Козлов В.А. Современное состояние разработок в области молекулярно-электронных преобразователей параметров движения и волновых полей. Успехи современной радиоэлектроники, № 5-6, с. 138-144.
79. Electrochemical methods : fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. NY: John Wiley & Sons, Inc. 2001.
80. Агафонов В. М., Криштоп В. Г. Исследование АЧХ Молекулярно-электронного преобразователя с новой геометрией // Микросистемная техника, 2004, №9, с 40-45.
81. Владимиров В. С., Жаринов В. В. Уравнения математической физики: Учебник для вузов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 400с.
82. Дженкинс Г., Ваттс Д. Спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1971.
83. Gladiator Technologies [Офиц.сайт]. URL: <http://www.gladiatortechnologies.com/>
84. ОАО «Серпуховский завод «Металлист» [Офиц. сайт]. URL: <http://www.szmetallist.ru>
85. Moog Crossbow [Офиц. сайт] URL: <http://www.xbow.com/>
86. Honeywell International [Офиц. сайт] URL: <http://www51.honeywell.com/>
87. K.J. Vetter, Z. Phys. Chem. 199 (1952) 285-299.
88. John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy. Modern Electrochemistry. Second Edition. Ionics. –New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.: Kluwer Academic Publisher, 2002.-825 p.

89. Texas Instruments [Официальный сайт] URL:
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm285-1.2.pdf>

90. Texas Instruments [Официальный сайт] URL:
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tle2064.pdf>