

СИНТЕЗ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАСХОДА

Ю.К. Сопин,

В.Я. Копп, д-р техн. наук, профессор

Севастопольский национальный технический университет,
г. Севастополь

Рассматриваются математические модели и структурные схемы молекулярно-электронных преобразователей с диффузионно-кинетическим преобразующим элементом. На основе построенных моделей синтезированы диффузионно-кинетические преобразователи расхода жидких сред.

Ключевые слова: синтез датчиков, молекулярная электроника жидких тел, диффузионно-кинетические преобразователи.

Розглядаються математичні моделі і структурні схеми молекулярно-електронних перетворювачів з дифузійно-кінетичним перетворюючим елементом. На основі побудованих моделей синтезовані дифузійно-кінетичні перетворювачі витрати рідких середовищ.

Ключові слова: синтез датчиків, молекулярна електроніка рідких тіл, дифузійно-кінетичні перетворювачі.

Благодаря успехам физики, химии и смежных наук получила развитие новая область техники - молекулярная электроника жидких сред, в основу которой положены эффекты переноса электрического заряда в объеме жидкости и на границе раздела твердой и жидкой фаз. Энергетические спектры процессов, протекающих в жидких средах и на фазовых границах, существенно отличаются от энергетических спектров твердого тела, что обуславливает многофункциональность молекулярно-электронных преобразователей (МЭП) физических величин. Одним из перспективных классов МЭП являются диффузионные и электрокинетические преобразователи расхода жидкости в электрический сигнал. В диффузионном преобразователе (ДП) информационный сигнал формируется в объеме межэлектродного пространства, а в электрокинетическом преобразователе (ЭКП) - в области двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз. Считывание информационных сигналов ДП и ЭКП осуществляется соответственно в режимах короткого замыкания (КЗ) и холостого хода (ХХ) измерительной цепи [1].

В работах [2, 3] показано, что в режиме КЗ измерительной цепи информационный сигнал ЭКП - поверхностный ток течения формируется диффузионным, электрокинетическим и электрохимическим процессами, локализованными в области ДЭС. На базе ЭКП с эквипотенциальными электродами синтезируется МЭП расхода с комбинированным диффузионно-кинетическим преобразующим элементом, в котором совмещены свойства диффузионных и электрокинетических преобразователей информации.

МЭП с течением рабочей жидкости классифицируются по «типу процесса», формирующего информационный сигнал [1]. В рамках данной классификации «короткозамкнутый» ЭКП будем называть диффузионно-кинетическим преобразователем (ДКП). Применение ДКП ограничено отсутствием их математических моделей.

Целью данной работы являются построение математических моделей ДКП и синтез диффузионно-кинетических преобразователей расхода жидких сред.

Для достижения поставленной цели рассматриваются физическая и ион-электронная модели ДЭС системы диэлектрик-металл-жидкость [3], построенные в рамках теории Штерна, согласно которой избыточный заряд системы твердая фаза-жидкость локализован в области ДЭС толщиной $\delta = \delta_1 + \delta_2$, где δ_1, δ_2 – эффективная толщина слоев Гельмгольца и Гуи соответственно [1].

ДЭС представляется в виде плоского диэлектрического канала, заполненного рабочей жидкостью. По периметру L_0 внутренней поверхности канала на расстоянии l размещены инертные к жидкости короткозамкнутые металлические электроды шириной $h_э$ и толщиной $b_э$. Ограниченной металлической фазой области ДЭС толщиной δ ставится в соответствие «гипотетическая» электрокинетическая ячейка, в которой пористый фильтр с электродами на торцах заменяется «плоским капилляром» с эффективной длиной, равной межэлектродному расстоянию (рисунок 1 а) [3].

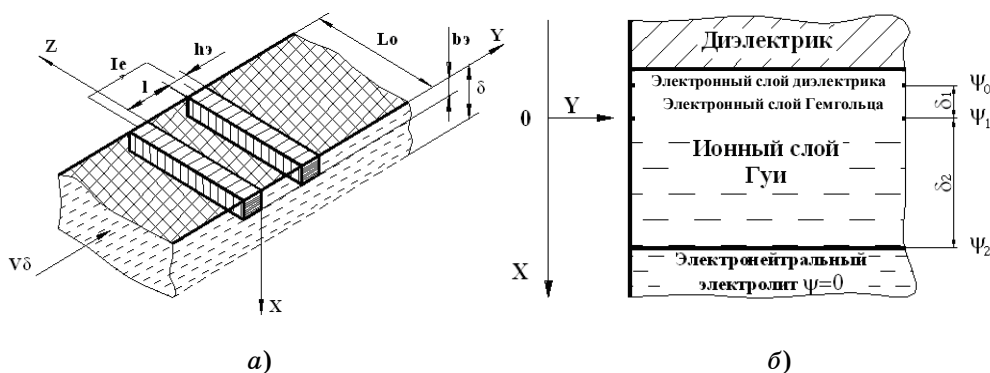


Рисунок 1 – Модели двойного электрического слоя на границе раздела фаз:
 а) физическая модель ДЭС системы диэлектрик-металл-жидкость;
 б) ион-электронная модель ДЭС системы диэлектрик-жидкость

При построении моделей ДЭС вводится ряд допущений:

межфазные границы с потенциалами Ψ_0, Ψ_1, Ψ_2 «разделяют» соответственно электронные слои диэлектрика и жидкой фазы, ионное и электронное пространство, заряженный и электрически нейтральный слои; «плотные» слои Гельмгольца образуют «единую электронную фазу» с потенциалом Ψ_1 ; скорость V_δ вынужденной конвекции жидкой фазы относительно диэлектрика постоянна во всех точках поперечного сечения $S_\delta = L_0 \delta$ (прямоугольный профиль); в режиме течения в слое Гуи толщиной δ_2 за счет сил вязкости, формируется ионный ток Гуи I_{S2} , а в слое Гельмгольца толщиной δ_1 – электронный ток Гельмгольца I_{S1} .

В рамках принятых допущений поверхностный ток I_{S1} принципиально возможен, если объем зарядов в слое Гельмгольца значительно меньше объема зарядов в слое Гуи. В противном случае возникновению токов I_{S1}, I_{S2} будут препятствовать силы Кулона и трение избыточных зарядов ДЭС о твердую фазу.

Для выполнения указанного условия предлагается следующая гипотеза.

Под действием электростатического поля ДЭС высокой напряженности электронные пары в ковалентных связях между группами комплексных ионов гидроксилсодержащего электролита (или радикалов органической жидкости) отклоняются от «оси симметрии» ковалентной связи, удаляясь от ядра. В результате круговые (сферические) орбиты избыточных атомов в области ДЭС «искажаются»; орбитальный электрон избыточного атома водорода, удаляясь от его ядра, превращает исходное ядро в протон. Комплексное «искажение геометрии» электронных орбит избыточных атомов порождает в области ДЭС «протонную атмосферу».

В рамках предложенной гипотезы ток $\Gamma_{\text{уи}}$ I_{S2} обусловлен вынужденной конвекцией избыточных протонов, а ток Гельмгольца I_{S1} - направленным движением орбитальных электронов, связанных с протонами ядерными силами. Область ДЭС (рисунок 1 б) является «донором протонов», а жидкая фаза в слое $\Gamma_{\text{уи}}$ соответствует «квазикислоте» с фиксированным значением показателя «квазикислотности» pH_{δ} .

Диэлектрик, окруженный избыточными протонами слоя $\Gamma_{\text{уи}}$ и «электронным облаком» слоя Гельмгольца, соответствует «водородному электроду», на котором под действием электростатического потенциала ψ_0 спонтанно протекает обратимая электрохимическая реакция



Здесь H^+ – избыточный протон в слое $\Gamma_{\text{уи}}$; H_2 – молекула водорода; e^- – элементарный заряд электрона.

В рамках модели (1) потенциалу ψ_0 диэлектрика относительно объема жидкости соответствует потенциал водородного электрода ψ_H , величина которого определяется из уравнения Нернста [1]:

$$\psi_0 \equiv \psi_H = \psi_m \ln(C_{n\delta}/(C_0)),$$

где $\psi_T = RT/F$ – температурный потенциал протонной атмосферы; $C_{n\delta} = 10^{(3-pH_{\delta})}$ – средняя концентрация избыточных протонов; C_0 – молярная концентрация растворимых примесей жидкой фазы ДЭС; R , F , T – соответственно универсальная газовая постоянная, число Фарадея и абсолютная температура.

Распределение потенциала $\psi(x)$ в области ДЭС (рисунок 1 б) описывается одномерным уравнением Пуассона [1]:

$$\partial^2 \psi(x) / \partial x^2 = -\rho(x) / \epsilon_0 \epsilon_{ж}.$$

Здесь $|\rho(x)| = 2FC_0 sh[n\psi(x)/\psi_T]$ – объемная плотность избыточного заряда; n – валентность ионных примесей; $\psi(x)$ – потенциал произвольной точки, размещенной на расстоянии x от поверхности диэлектрика; $\epsilon_0, \epsilon_{ж}$ – соответственно электрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость жидкости за пределами ДЭС.

В силу электронейтральности системы твердая фаза-жидкость в области ДЭС выполняются граничные условия: $\Psi(0) = \Psi_0$; $\lim_{x \rightarrow \infty} \Psi(x) = 0$. В рамках теории Штерна [1] при условии слабой поляризации ($\varphi_0 = \psi_0/\psi_T(1)$) общее решение уравнения Пуассона $\psi(x) = \psi_0 \exp(-\chi x)$ можно представить в виде [3]:

$$\begin{cases} \Psi_1(x) = \Psi_0 \exp(-\chi x); \\ \Psi_2(\bar{x}) = \Psi_1 \exp(-\chi \bar{x}); \\ \chi = (2n^2 F^2 C_0 / \varepsilon_0 \varepsilon_{ж} RT)^{0,5} = \delta_2^{-1}. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $\bar{x} = (x - \delta_1)$; $\bar{x} \in (0, \delta_2)$; $x \in (0, \delta_1)$; $(\delta_2 - \delta_1) \equiv (\infty, \delta_2)$.

Под действием электростатического поля ДЭС на границе раздела фаз диэлектрик-жидкость возникает электрохимическое перенапряжение $\eta_s = (\psi_0 - \psi_1) = \psi_0 [1 - \exp(-\beta^{-1})]$, которое обуславливает ион-электронный обмен между этими фазами.

В соответствии с уравнением замедленного разряда [1] электрохимический процесс (1) характеризуется коэффициентом ион-электронного обмена $K_e = I_e/I_s$:

$$K_e = \exp\{\alpha_0 \varphi_0 [1 - \exp(-\beta^{-1})]\} - \exp\{(1 - \alpha_0) \varphi_0 [1 - \exp(-\beta^{-1})]\}, \quad (3)$$

где $\beta = \delta_2/\delta_1$; $\alpha_0 = I_{s1}/I_{s2}$.

Из системы (2) следует, что при течении жидкой фазы со скоростью $V_\delta(x) = V_\delta = const$ электрокинетический ток

$$I_{KS} = -2FC_0 V_\delta \int_{S_\delta} \text{sh}[n\Psi(x)/\psi_T] dx = -(I_{S1} + I_{S2}) \quad [3].$$

Интегрирование данного выражения по площади $S_\delta = L_0 \delta$ дает математическую модель электрокинетического процесса для случая спонтанной поляризации ДЭС ($\varphi_0 \ll 1$):

$$\begin{cases} I_{KS} \approx \{[(\beta - 1)/e] + 1\} I_{S1}; \\ I_{S1} \approx 2FC_0 V_\delta L_0 \delta_1 \varphi_0 \exp(-\beta^{-1}); \\ I_{S2} \approx [(\beta - 1)/e] I_{S1}. \end{cases} \quad \left. \vphantom{\begin{cases} I_{KS} \approx \{[(\beta - 1)/e] + 1\} I_{S1}; \\ I_{S1} \approx 2FC_0 V_\delta L_0 \delta_1 \varphi_0 \exp(-\beta^{-1}); \\ I_{S2} \approx [(\beta - 1)/e] I_{S1}. \end{cases}} \right|_{\varphi_0 \ll 1}, \quad (4)$$

где e – основание натурального логарифма.

Поскольку носители избыточного заряда распределены в слое Гуи по закону Больцмана [1], электрокинетический процесс (4) сопровождается конвективной диффузией избыточных протонов, разряжающихся на электродах в соответствии с моделями (1), (3).

Анализ диффузионного процесса в области ДЭС проводится при следующих допущениях: термодинамический потенциал системы

«диэлектрик-электрод-жидкость» соответствует равновесному потенциалу водородного электрода ($\Psi_0 \equiv \psi_H$); в статическом режиме ($V_\delta = 0$) в слое Гуи локализованы *протоны* H^+ с локальной концентрацией $C_{n\delta}$, постоянной во времени t ; в динамике ($V_\delta \neq 0$) на эквипотенциальных электродах происходит полный разряд избыточных протонов H^+ ; при слабой поляризации ($\varphi_0(1)$) протоны H^+ распределены по толщине ДЭС равномерно:

$$C_{n\delta}(x) \approx C_n = 10^{(3-pH)},$$

$$\psi_0 \approx \psi_T \ln(C_n/C_0),$$

где C_n – ионная концентрация протонов H^+ [ион – моль/м³], соответствующая объемному показателю кислотности pH жидкости за пределами ДЭС.

В дальнейшем рассматриваются *два предельных случая*: толщина b_δ электродов превышает толщину слоя Гуи ($b_\delta \gg \delta_2$); электроды «утоплены» вглубь диэлектрика ($b_\delta \leq \delta_2$).

В результате решения уравнения диффузии в области $A_0 : \{0 \leq x \leq b_\delta; 0 \leq y \leq l; 0 \leq z \leq L_0\}$ (рисунок 1 а) получены выражения диффузионных токов $I_{ds_{1,2}}$ для указанных соотношений параметров b_δ и δ_2 [3]:

$$\begin{cases} I_{ds_1} = \frac{8D_H L_0 b_\delta F C_{H\delta}}{\pi^2} \exp(v_V l) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v_{2m-1}}{(2m-1)^2 \operatorname{sh}(lv_{2m-1})} \Big|_{b_\delta \gg \delta_2; l \gg \delta_2}; \\ I_{ds_2} \cong \frac{L_0 \delta_2 V_\delta F C_{H\delta}}{1 - \exp[-(V_\delta \delta_\delta / D_H)]} \Big|_{b_\delta \leq \delta_2}. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь $v_v = V_\delta / 2D_H$, $v_{2m-1} = (v_v^2 + v_m^2)^{0,5}$, $v_m = \pi(2m-1)/2b_\delta$;

D_H – коэффициент диффузии реагента; $\delta_\delta \cong (3-5)\delta_2$ – эффективная толщина диффузионного слоя на границе раздела фаз электрод-жидкость.

Из моделей (4), (5) следует, что поверхностный ток I_s жидкой фазы ДЭС включает *диффузионную и электрокинетическую* составляющие:

$$I_s = I_{ds} + I_{ks} = I_0 + I_{dv} + I_{ks} = I_0 + (1 + k_s) I_{dv},$$

где $I_{ds} = I_0 + I_{dv}$ – диффузионный ток в слое Гуи; I_0, I_{dv} – ионные токи, связанные соответственно с молекулярной и конвективной диффузией; $K_s = I_{ks} / I_{dv}$ – диффузионно-кинетический коэффициент, характеризующий вклад диффузионного и электрокинетического

процессов в формировании электрического отклика ДЭС на внешнее возмущение жидкой фазы.

В рамках моделей (4) - (5) получены формулы для расчета параметров I_0, I_{dv}, K_s :

$$\begin{cases} I_0 \approx 0,8\pi D_H L_0 F C_{H\delta}; \\ I_{dv} \approx 0,8V_\delta L_0 b_\delta F C_{H\delta} \Big|_{v_1 l \gg 1; b_\delta \gg \delta_2}; \\ K_s \approx 2,5A(\beta)\varphi_0 [\delta_1 C_0 / b_\delta C_{H\delta}] \Big|_{\varphi_0 \ll (1; 0,5\pi l / b_\delta) \gg 1; b_\delta \gg \delta_2}, \end{cases} \quad (6)$$

где $A(\beta) = \{[(\beta - 1)/e] + 1\} \exp(-\beta^{-1})$.

В соответствии с моделями (1), (3) во внешней цепи измерительных электродов (рисунок 1 а) формируется *электронный ток* I_e , который содержит *шумовую* I_{e0} и *информационную* I_{ev} составляющие

$$I_e = I_{e0} + I_{ev} = K_e [I_0 + (1 + k_s) I_{dv}], \quad (7)$$

где $I_{e0} = K_e I_0$ - электронный ток молекулярных шумов; $I_{ev} = K_e (1 + k_s) I_{dv}$ - электронный отклик ДЭС на внешнее возмущение жидкой фазы.

Из уравнений модели (4) определяются условия, при которых диффузионный и электрокинетический процессы вносят равноценный вклад в формирование информационного сигнала ДЭС [3]:

$$\beta = \beta_0 = \delta_{2.onm} / \delta_{1.эфф} = (e + 1) \approx 3,718;$$

$$(|K_s| \approx 1, |I_{s1}| \approx |I_{s2}|, I_s \approx I_0 + 2I_{ks} \approx I_0 + 2I_{dv}).$$

Указанным условиям соответствуют оптимальная толщина δ_2^{onm} слоя Гуи и концентрация растворимых примесей C_0^{onm} :

$$\delta_2^{onm} = (e + 1) \delta_{1.эфф}, C_0^{onm} = 0,5\varepsilon_0 \varepsilon_{жс} RT / (nF \delta_2^{onm})^2.$$

На базе моделей (1)-(7) синтезированы структурные схемы ДКП первичной информации: диффузионно-кинетического преобразующего элемента (ДКПЭ) и преобразователя расхода жидких сред (ДКПР) (рисунок 2 а, б).

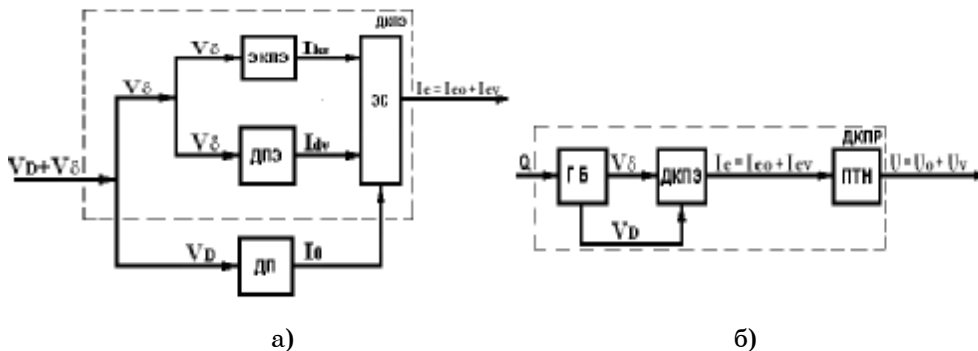


Рисунок 2 – Структурные схемы диффузионно-кинетических преобразователей: а) структурная схема ДКПЭ; б) структурная схема ДКПР

Структура ДКПЭ (рисунок 2 а) включает электрокинетический (ЭКПЭ) и диффузионный (ДПЭ) преобразующие элементы. ЭКПЭ объединяет слой Гельмгольца и Гуи на границе раздела фаз: в слое Гельмгольца реализуется преобразование скорость V_δ - ток I_{s1} , а в слое Гуи - преобразование скорость V_δ - ток I_{s2} . ДПЭ соответствует ионному слою Гуи, в котором скорость V_δ преобразуется в диффузионный ток I_{dv} .

Объем рабочей жидкости, ограниченный измерительными электродами, образует *резистивную электрохимическую ячейку* - диффузионный преобразователь (ДП) молекулярных шумов. При отсутствии течения ($V_\delta = 0$) ДП формирует ток покоя I_0 , обусловленный *молекулярной диффузией* протонов, протекающей со скоростью V_D .

Электродная система (ЭС) *суммирует* токи $I_0, I_{dv}, I_{s1}, I_{s2}$ и, обеспечивая *разряд* избыточных протонов, преобразует ионный ток I_s в электронный ток I_e измерительной цепи.

Структура ДКПР (рисунок 2 б) включает гидродинамический блок (ГБ), блок ДКПЭ и преобразователь ток-напряжение (ПТН). Блок ГБ реализует преобразование расход Q - скорость V_δ , а блок ДКПЭ - преобразование скорость $V_m = V_D + V_\delta$ - ток $I_e = I_{e0} + I_{ev}$; блок ПТН обеспечивает режим КЗ электродной системы и преобразует электронный ток I_e в напряжение $U = U_0 + U_v$.

На рисунке 3 а, б показаны синтезированные конструкции ДКПР с кольцеобразными электродами, построенные на основе пористых фильтров различной геометрии. Преобразователь ток-напряжение реализован на операционном усилителе (ОУ). Поскольку дифференциальные входы ОУ *эквипотенциальны*, на внешнем сопротивлении нагрузки R_n электронный ток I_e преобразуется в напряжение $U = -I_e R_n$, пропорциональное объемному расходу Q рабочей жидкости.

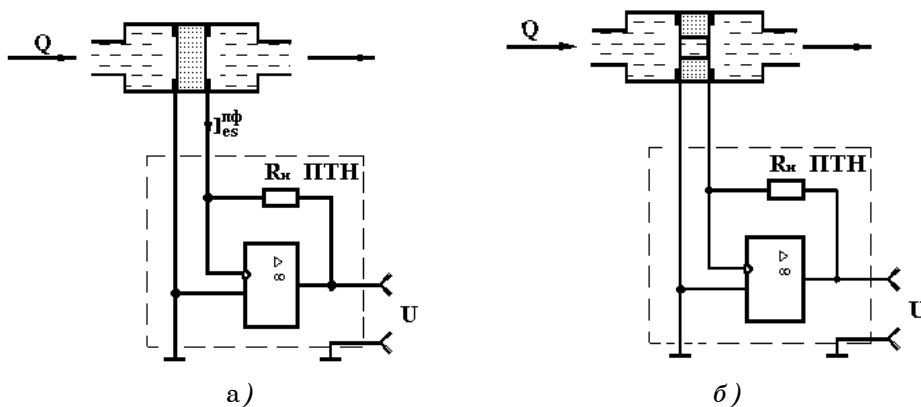


Рисунок 3 - Диффузионно-кинетические преобразователи расхода:
 а) ДКПР на базе пористого диска;
 б) ДКПР на базе пористого кольца

Построенные математические модели свидетельствуют о том, что область ДЭС на границе раздела фаз диэлектрик-металл-жидкость несет измерительную информацию о комплексе физико-химических процессов, протекающих на фазовых границах. ДКПР - первичный измерительный

преобразователь, формирующий *электрический отклик ДЭС* на внешнее возмущение его *микроструктуры*.

Перспективным направлением дальнейших исследований планируется оптимизация режимов функционирования диффузионно-кинетических преобразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Введение в молекулярную электронику / Н.С. Лидоренко, Б.И. Ильин, И.А. Зайденман [и др.]; под ред. Н.С. Лидоренко. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
2. Сопин Ю.К. Датчик скорости на основе диффузионно-кинетического первичного преобразователя / Ю.К. Сопин // Датчики систем измерения, контроля и управления: Межвуз. сб. науч. тр. – Пенза: Пенз. политехн. ин-т, 1984. – Вып. 4. – С. 49-56.
3. Сопин Ю.К. Математические модели диффузионно-кинетического преобразующего элемента / Ю.К. Сопин, В.М. Фиш // Датчики систем измерения, контроля и управления: Межвуз. сб. науч. тр. – Пенза: Пенз. политехн. ин-т, 1988. – Вып. 8. – С. 99-105.

Поступила в редакцию 9 октября 2009 г.