

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ)
ФИЗТЕХ-ШКОЛА ЭЛЕКТРОНИКИ, ФОТОНИКИ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Кафедра вакуумной электроники
Отчет по лабораторной работе
**Конвективная диффузия в
молекулярно-электронных преобразователях**

Работу выполнили

_____ А.И.Белостоцкий
_____ Д.Е.Вовк
_____ А.Кадыров
_____ Г.Мусатов

Работу принял, оценка

Долгопрудный, 2022 г.

Содержание

1	Цель работы	2
2	Экспериментальная установка	2
3	Теоретические сведения	3
3.1	Математическое описание переноса тока в ЭЯ	3
3.2	Стационарный случай	3
3.3	Конвективная диффузия	5
4	Ход работы	6
5	Выводы	9

1 Цель работы

Исследование процессов протекания тока в молекулярно-оптическом преобразователе в стационарных и нестационарных условиях

2 Экспериментальная установка

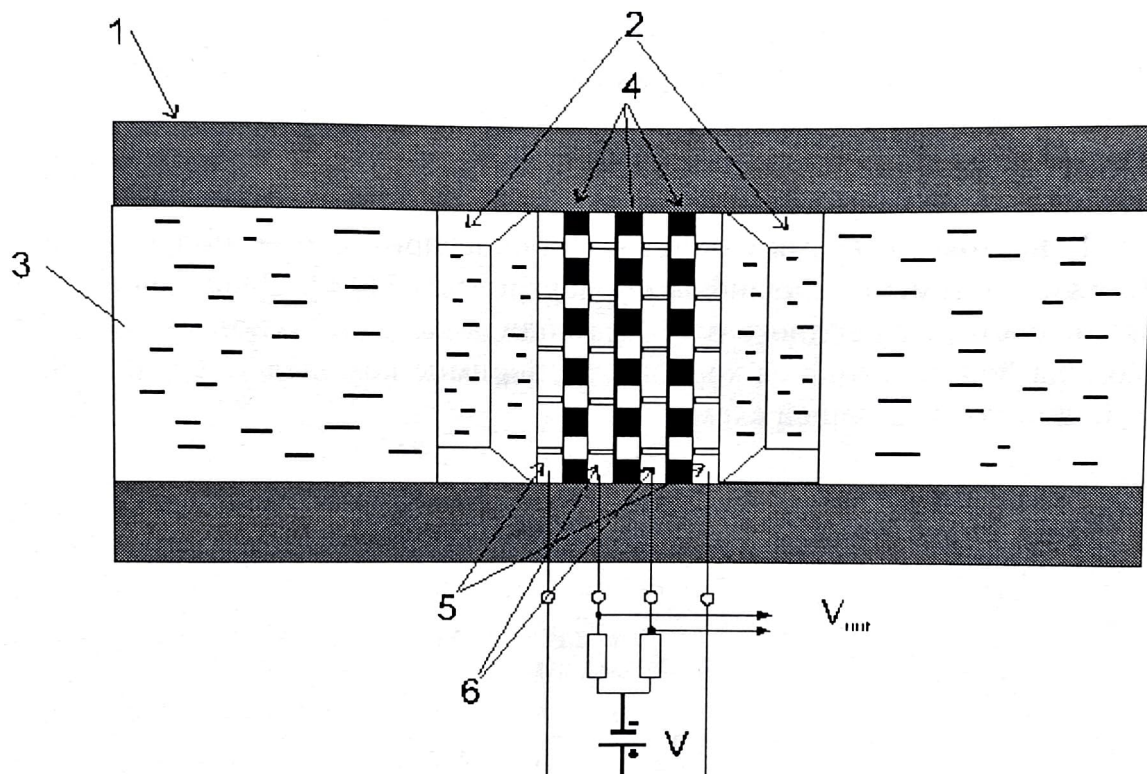


Рис. 1: Молекулярно-электронный преобразователь

Принципиальная схема молекулярно-электронного преобразователя (МЭП) показана на рис. 1. Он представляет собой электродный узел – 2, помещённый в диэлектрическую трубку – 1, заполненную раствором электролита – 3. Внутри электродного узла установлены четыре плоских сетчатых электрода (аноды – 5 и катоды – 6), разделённые пористыми перегородками – 4.

Работа МЭП основана на том, что прохождение тока через электрохимическую ячейку в значительной степени определяется гидродинамическим движением раствора, вызванным действием внешних возмущений. В МЭП скорость химической реакции на электродах ЭЯ значительно больше скорости доставки к ним реагирующих веществ. В этом случае при протекании реакции в ЭЯ появляется градиент концентрации реагирующих веществ и перенос заряда в неподвижном электролите осуществляется с помощью диффузии ионов от одного электрода к другому. Если жидкость приходит в движение, то наряду с диффузией возникает конвективный перенос ионов, что резко изменяет скорость доставки реагирующих веществ к электродам и соответственно ток, идущий через ЭЯ.

В МЭП могут быть использованы различные окислительно-восстановительные реакции, например: йод-йодид, ферро-Феррицианид и др. При этом чаще всего электроды ЭЯ изготавливаются из металла, который не участвует в обмене катионами, а осуществляет только электронный обмен.

3 Теоретические сведения

3.1 Математическое описание переноса тока в ЭЯ

Математическая формулировка задачи для расчета тока, текущего через электрохимическую ячейку, сводится к решению уравнений гидродинамики и диффузии:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}, \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \mathbf{j} \nabla \mathbf{v}, \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + (\eta, \nabla) n, \quad (3)$$

где \mathbf{v} – скорость электролита, p – давление, ρ – плотность, η – вязкость жидкости, n – концентрация носителей тока (ионов трийодида), D – коэффициент их диффузии, \mathbf{j} – плотность потока. В системе с плоскими электродами эти уравнения фактически являются одномерными.

В качестве граничных условий к уравнениями (1) – (3) используются следующие соотношения:

- Отсутствие потока активных ионов через диэлектрические поверхности.
- Уравнения, определяющие скорости электрохимических реакций в зависимости от концентрации ионов и скачка потенциала на границе электрод/электролит.

Кроме того, дополнительно накладывается интегральное соотношение, выражающее закон сохранения количества активных ионов

$$\iiint n(x, y, z, t) dV = V n_0, \quad (4)$$

где V – объем электролита, n_0 – равновесная концентрация.

Следует отметить, что система уравнение (1) – (3) является приближенной и не учитывает наличие в МЭЯ электрического поля и объемного заряда.

3.2 Стационарный случай

Как известно, величина а диффузионного тока, текущего через электрод, определяется выражением:

$$I_D = -eSD \nabla n, \quad (5)$$

где S – площадь электродов.

Используя соотношение (5)б получим вольт-амперную характеристику молекулярно-электронной ячейки с неподвижным электролитом. Для простоты будем считать, что линейные размеры электродов много больше расстояния d между ними. В стационарном случае уравнение диффузии (3) имеет вид

$$\Delta n = 0 \quad (6)$$

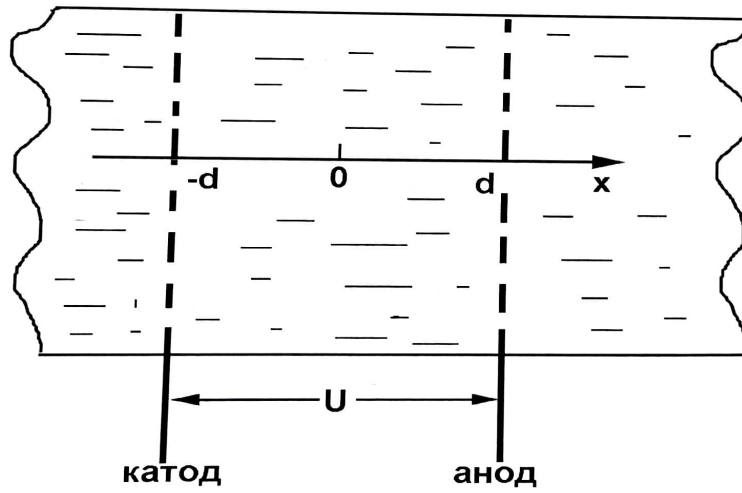


Рис. 2: МЭЯ с плоскими проницаемыми электродами

Один из способов представления граничных условий:

$$n_a = n(d), n_k = n(-d), \quad (7)$$

$$\int_{-d}^d n(x, t) dx = 2dn_0, \quad (8)$$

$$n_a = n_k \exp\left(\frac{eU}{kT}\right). \quad (9)$$

Решение уравнения (6) имеет вид

$$n(x) = Ax + B \quad (10)$$

константы интегрирования определяются из условий (7) – (9) и записываются в виде:

$$A = \frac{n_0}{d} \tanh\left(\frac{eU}{2kT}\right), \quad (11)$$

$$B = n_0. \quad (12)$$

Тогда ток, текущий через катод или анод:

$$I_D = -\frac{eSDn_0}{d} \tanh\left(\frac{eU}{2kT}\right) \quad (13)$$

При $U \gg \frac{kT}{e}$:

$$I_0 = -\frac{eSDn_0}{d} \quad (14)$$

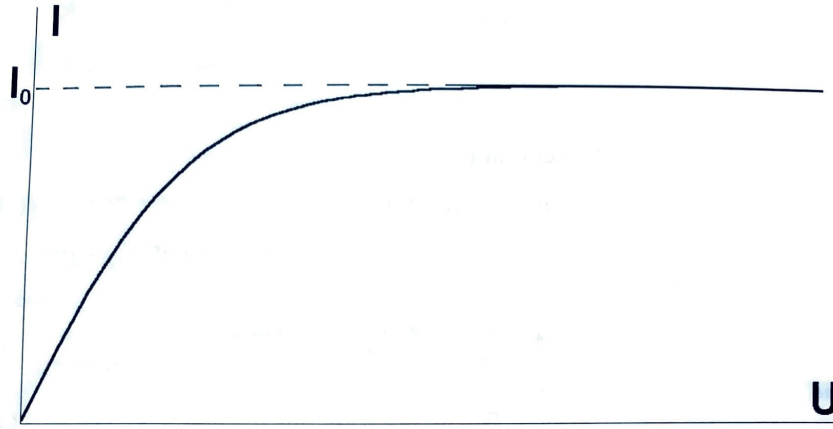


Рис. 3: ВАХ МЭЯ с неподвижным электролитом

3.3 Конвективная диффузия

Если жидкость в ЭЯ приходит в движение под действием каких-либо внешних сил, то, наряду с диффузионным, появляется также конвективный ток, обусловленный увлечением ионов движущейся жидкостью. В линейном приближении конвективный ток пропорционален скорости движущейся жидкости V и определяется соотношением:

$$I_k = eSnV \quad (15)$$

Для расчёта передаточной функции ЭЯ с плоскими сетчатыми электродами будем использовать модель Лакрама, которая предполагает, что электролит может свободно протекать через электродную систему. В то же время в плоскости анода и катода поддерживаются постоянные концентрации электролита: на аноде $n = 2n_0$, на катоде $n = 2n_0 \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)$. Скорость движения раствора под действием внешнего механического возмущения не зависит от координат и равна $V = V_0 e^{i\omega t}$.

Найдем изменение тока через молекулярно-электронный преобразователь, вызванное протеканием электролита. В случае малых изменений механических величин можно ограничиться линейным приближением. В этом приближении ведем для удобства новую переменную $c(x,t)$, которая определяется из выражения

$$n = n_0 \left(1 - \frac{x}{d} \tanh \left(\frac{eU}{2kT} \right) \right) + c(x, t) \quad (16)$$

Будем считать, что $c(x,t)$ малая добавка к концентрации пропорциональна скорости течения жидкости. В этом случае уравнение конвективной диффузии (3) перепишем в следующем виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = V_0 e^{i\omega t} \frac{n_0}{d} \tanh \left(\frac{eU}{2kT} \right) \quad (17)$$

Учитывая граничные условия (9) – (11) выражение для $c(x,t)$:

$$c(x, t) = i \frac{V_0 n_0}{d\omega} \tanh \left(\frac{eU}{2kT} \right) e^{i\omega t} \left(\frac{\operatorname{ch} \left((1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x \right)}{\operatorname{ch} \left((1+i) \sqrt{\frac{\omega}{2D}} d \right)} - 1 \right) \quad (18)$$

Подставляя (18) в (5), получим выражение для полного тока, текущего через систему:

$$I = -\frac{eSDn_0}{d} \tanh\left(\frac{eU}{2kT}\right) \left[1 - e^{i\omega t}(1-i)\sqrt{\frac{1}{2\omega D}} V_0 \tanh\left((1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}d\right) \right] \quad (19)$$

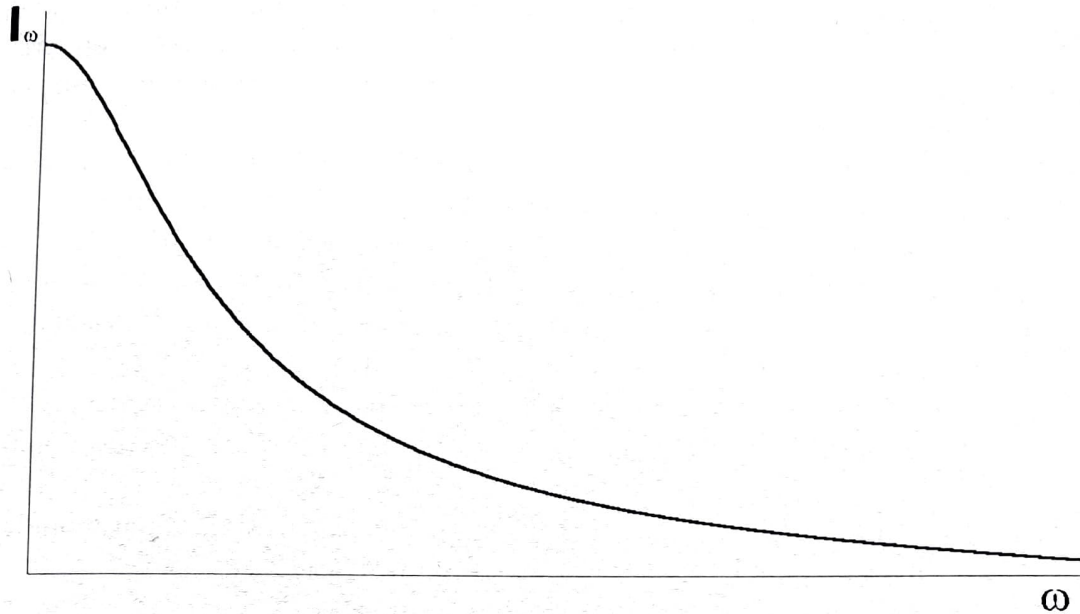


Рис. 4: Зависимость модуля выходного тока МЭП от частоты в условиях конвективной диффузии

4 Ход работы

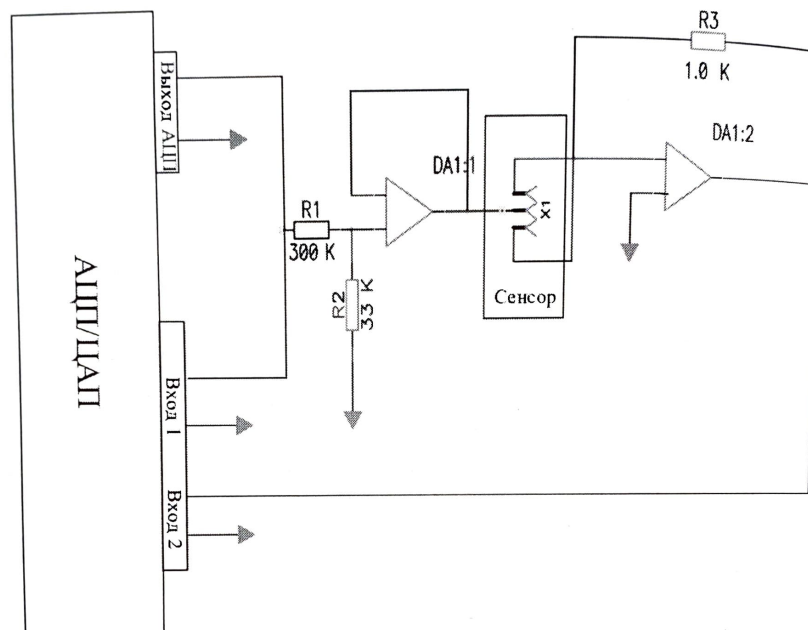


Рис. 5: Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения стационарной ВАХ

Для стационарного случая проводится измерение ВАХ, т.е. зависимости выходного тока ЭЯ в условиях стационарной диффузии от приложенной к электродам разности потенциалов. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 5.

На генераторе сигналов (используется ЦАП) выставляется амплитуда переменного сигнала 0 мВ при произвольной частоте работы генератора. Частота в ходе измерения не изменяется. Величина смещения последовательно изменяется от 0 до 150 мВ в соответствии со значениями приведенными в верхней строчке таблицы 1. Сигнал подается на обе пары электродов молекулярно-электронного преобразователя и контролируется АЦП (канал 2). Суммарный ток с катодов подается на вход операционного усилителя, в обратной связи которого стоит сопротивление $R_3 = 1$ кОм.

Выходное напряжение операционного усилителя измеряется АЦП (канал 1). Как видно из принципиальной схемы, выходной ток МЭЯ определяется соотношением:

$$I_D = \frac{U_2}{R}$$

После изменения смещения необходимо дождаться стабилизации выходного тока (канал 2). После этого ЦАП останавливается (кнопка "stop"), выставляется новое значение смещения и ЦАП запускается повторно. Полученные данные загружаются в Dadisp. В одно из окон загружается входной сигнал (канал 2), в другое – выходной сигнал (канал 1). Для анализа используются участки записи, соответствующие стабилизации выходного тока. Один отсчет АЦП соответствует 1 мкВ. Данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1: Измерение ВАХ

U , mV	2	10	15	20	30	40	50	100	150
U , mkV	2000	10000	15000	20000	30000	40000	50000	100000	150000
U , mkV	141766	179637	176282	178338	177799	175218	176260	178246	174868
I , mkA	141,766	179,637	176,282	178,338	177,799	175,218	176,26	178,246	174,868

По данным Таблицы 1 построим зависимость $I(U)$

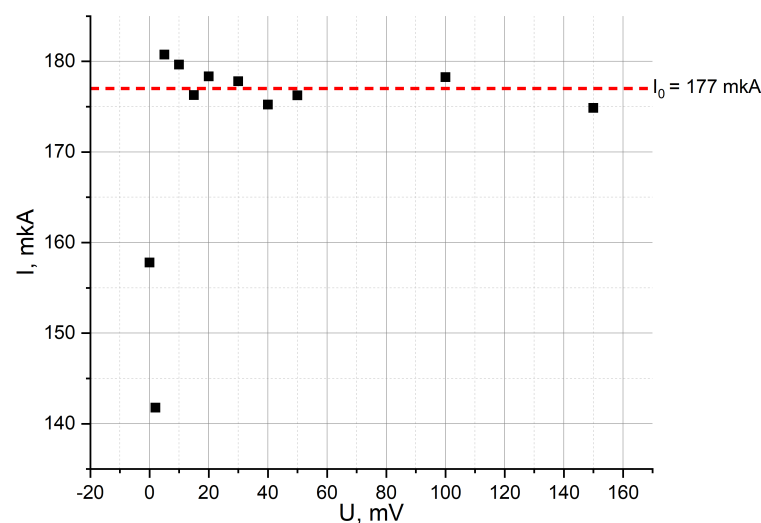


Рис. 6: ВАХ молекулярно-электронной ячейки с неподвижным электролитом

Зная значение I_0 (из графика), значение коэффициента диффузии носителей тока – D – и их равновесную концентрацию – n_0 – по формуле (14) можно оценить эффективную площадь электродов:

$$S = \frac{I_0 d}{e D n_0}$$

Измерения нестационарного (сигнального) тока проводятся с использованием установки, схема которой показана на рис. 7. Экспериментальный образец датчика оснащен электродинамическим механизмом для возбуждения механического воздействия. Принцип возбуждения основан на том, что сила, действующая на магнит, взаимодействующий с катушкой, пропорциональна величине этого тока. В свою очередь, данная сила эквивалентна силе инерции, т.е. ускорению. Таким образом, изучая зависимость выходного сигнала от тока в катушке возбуждения, можно получить АЧХ сенсора по ускорению с точностью до постоянного множителя (см. рис.)

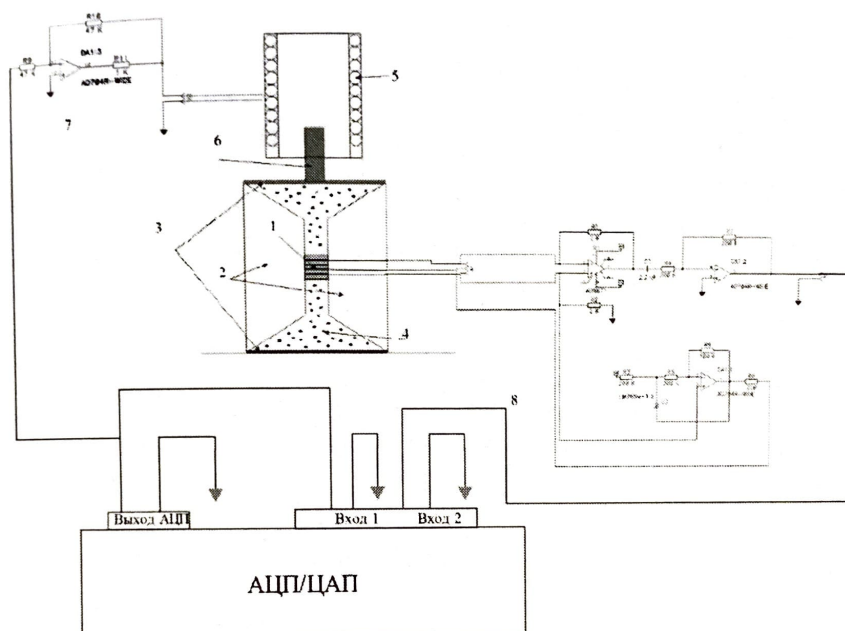


Рис. 7: Принципиальная схема исследования конвективной диффузии в электрохимической ячейке МЭП

Сигнал возбуждения создается с помощью ЦАП, для чего выход ЦАП через электронику возбуждения сигналов 7 подключается к катушке. Величина сигнала возбуждения контролируется АЦП (канал 1). Выходные сигналы электроники для съема сигнала 2 также подключаются к входам АЦП (вход 2). В ходе выполнения измерений постоянное смещение на выходе ЦАП задается равным нулю, амплитуда выходного сигнала постоянной (рекомендуемое значение 25 мВ) а частота последовательно изменяется в диапазоне 0.1 – 20 Гц. Результаты измерений представлены в Таблице 2.

Таблица 2: измерение АЧХ

ν , Hz	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20
$\Delta U_{in}, mk$	200000	200001	200002	200003	200004	200005	200006	200007
$\Delta U_{out} mk$	94261	94907	93938	84415	72633	54717	33250	20176
$\frac{\Delta U_{out}}{\Delta U_{in}}$	0,471	0,475	0,470	0,422	0,363	0,274	0,166	0,101
$\ln(\nu)$	-2,303	-1,609	-0,693	0,000	0,693	1,609	2,303	2,996
$\ln(\frac{\Delta U_{out}}{\Delta U_{in}})$	-0,752	-0,745	-0,756	-0,863	-1,013	-1,296	-1,794	-2,294

По данным Таблицы 2 построим зависимость $\ln(\frac{U_{out}}{U_{in}})(\ln(\nu))$

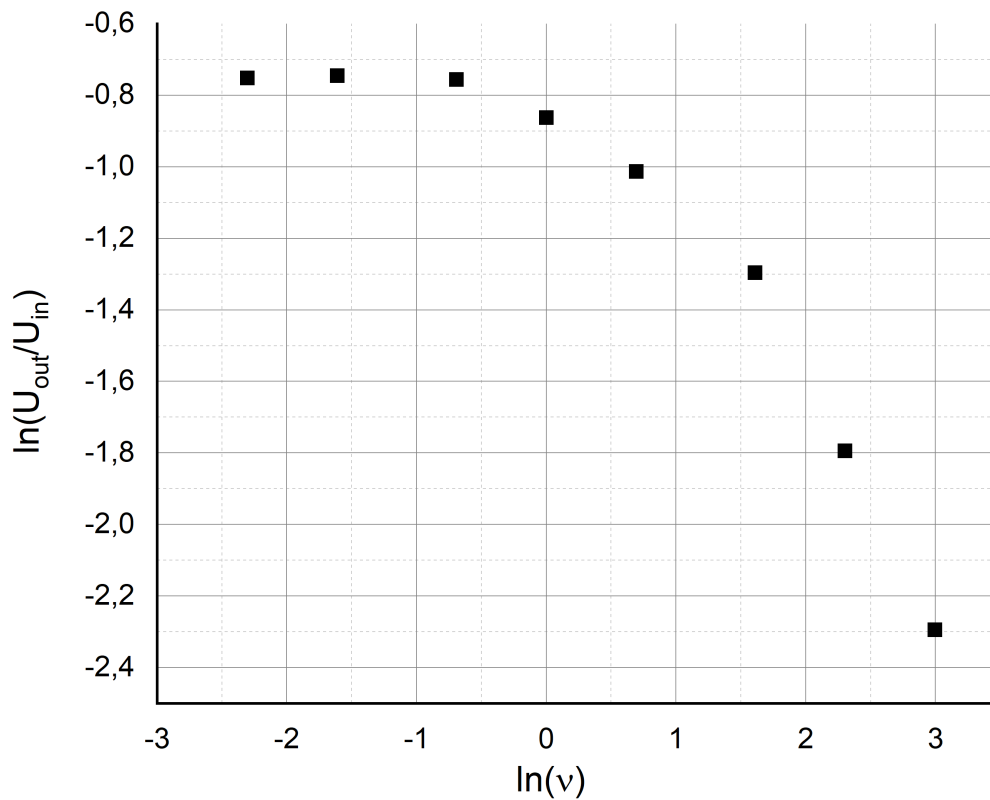


Рис. 8: АЧХ в двойном логарифмическом масштабе

5 Выводы

1. В результате работы, мы исследовали процессы протекания тока в молекулярно-электронном преобразователе в стационарных и нестационарных условиях.