



**Ю. В. Сиротинский**  
**Б. М. Графов**  
**М. А. Абатуров**  
**А. Е. Кременецкий**

ИФХЭ им. А. Н. ФРУМКИНА РАН, МОСКВА  
ИФХЭ им. А. Н. ФРУМКИНА РАН, МОСКВА  
ИФХЭ им. А. Н. ФРУМКИНА РАН, МОСКВА  
НТК АНЧАР, КАЛУГА

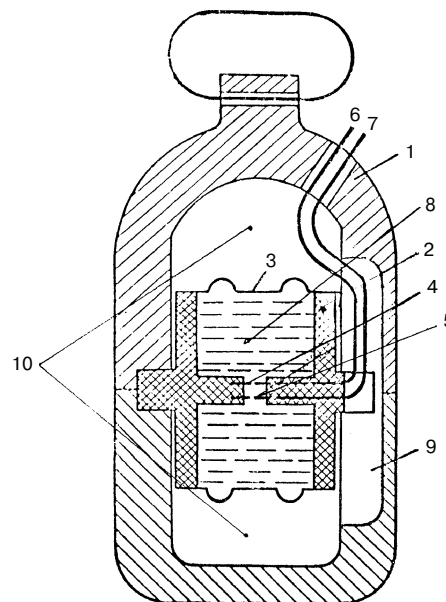
## ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНФРАЗВУКОВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

**ВВЕДЕНИЕ.** В геофизических, океанографических и ряде других областей науки и техники в качестве первичных преобразователей механических колебаний в электрический сигнал в диапазоне звуковых и ультразвуковых частот широко используются приборы инерционного действия, основанные на электродинамическом и пьезоэлектрическом принципе преобразования. Практика проведения работ по разведке нефти и газа с помощью технологий микросейсморазведки, в частности АНЧАР, свидетельствует о необходимости использования высокочувствительных в инфразвуковом диапазоне частот датчиков механических колебаний. Однако при переходе к инфразвуковому диапазону частот их применение встречает серьёзные затруднения, связанные с существенным снижением чувствительности и ударостойкости в этом диапазоне частот, а также к значительному увеличению габаритов и массы. Весьма перспективными для этих целей являются первичные электрохимические датчики колебаний (ЭДК), в которых электролит является одновременно средой, в которой производится преобразование механических колебаний его корпуса в электрический сигнал, а также жидкостной инерционной массой, благодаря чему они характеризуются высокой чувствительностью в инфразвуковом диапазоне частот, имеют небольшие габариты и массу и обладают высокой ударостойкостью.

### УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КОЛЕБАНИЙ

Отличительная особенность ЭДК состоит в том, что преобразование механических колебаний в электрический сигнал основано на использовании закономерностей электрохимической диффузионной кинетики, осуществляемой в токопроводящем электролите, в котором расположены также инертные металлические электроды.

На рис. 1 приведена принципиальная схема ЭДК [1]. Внутри защитного кожуха (1) жёстко закреплён электрохимический датчик, представляющий собой полый цилиндрический корпус (2) из фторопласта, который с торцевых сторон герметично закрыт упругими мембранами (3) из химически стойкого эластичного полимерного материала. В средней части корпуса имеется перегородка с каналом, в котором размещены, по крайней мере, два электрода, один из которых является анодом (4), а другой - катодом (5), причём площадь катода много меньше площади анода. Каждый электрод посредством изолированного провода выводится на внешнюю часть корпуса (2). Внутренняя полость датчика заполняется электролитом (8) - водным раствором иодистого калия



**Рис. 1.** Принципиальная схема ЭДК [1]: см. пояснения в тексте

с небольшой добавкой иода, при этом электролит и электроды образуют окислительно-восстановительную систему. В защитном кожухе расположен продольный канал (9) для выравнивания давления в надмембранных пространствах (10).

В процессе эксплуатации на электроды ЭДК между анодом и катодом подаётся постоянное напряжение 0,5 - 0,7 В. Повышение напряжения до значений, больших 0,8 В, категорически запрещено, так как при этом происходит разложение электролита в приэлектродном слое, в результате чего ЭДК выходит из строя.

Рассмотрим процесс протекания тока через ЭДК и его функционирование.

В растворах, в которых концентрация иодида калия значительно превышает концентрацию иода, химическое равновесие  $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$  смещено в сторону образования иона  $I_3^-$ . В результате концентрация  $I_3^-$  практически равна исходной концентрации иода. Для окислительно-восстановительной системы иод-иодид характерно высокое значение плотности тока обмена, так что в широкой области перенапряжений скорость электродных реакций лимитируется стадией диффузии электроактивных ионов. При подаче на электроды постоянного напряжения 0,5 - 0,7 В на аноде происходит электрохимическая реакция  $3 I^- - 2 e \rightarrow I_3^-$ , а на катоде реакция  $I_3^- + 2 e \rightarrow 3 I^-$  в режиме предельного диффузионного тока. Концентрация ионов  $I_3^-$ , восстанавливающихся на катоде, изначально значительно меньше концентрации анионов  $I^-$ , окисляющихся на аноде, что вместе с указанным выше соотношением площадей катода и анода является причиной истощения прикатодного слоя по реагирующим ионам  $I_3^-$  при сравнительно малых токах, в то время как концентрационные изменения вблизи анода при таких токах относительно малы.

В отсутствие внешнего механического воздействия на ЭДК приложенное напряжение обеспечивает восстановление  $I_3^-$  на катоде при предельном диффузионном токе, который является фоновым током. При этом фоновый ток существенно выше, чем полезный сигнал, обусловленный внешним механическим воздействием. Диффузионный подвод ионов  $I_3^-$  к катоду осуществляется за счёт градиента активности этих ионов. Миграционный перенос пренебрежимо мал из-за наличия избытка индифферентного электролита KI.

При возникновении внешних механических колебательных воздействий происходит колебание электродов вместе с корпусом ЭДК, жестко закреплённым на основании. Корпус с электродами колеблется относительно раствора, который стремится оставаться в покое, благодаря высокой эластичности мембран. Эти колебания вызывают появление в электрической цепи переменной составляющей тока фона, которая является выходным электрическим сигналом ЭДК. Частота переменной составляющей тока соответствует частоте, а амплитуда пропорциональна амплитуде внешних механических колебаний. Связь между внешним механическим воздействием (гидродинамической скоростью, вызванной внешним воздействием) и выходным сигналом (малым изменением величины предельного тока

относительно своего стационарного значения) определяется передаточной функцией электрохимического преобразователя.

## ПЕРЕДАТОЧНАЯ ФУНКЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА КОЛЕБАНИЙ

Общий коэффициент преобразования ЭДК представляет собой совокупность электрохимического и механического коэффициентов преобразования:

$$S(\omega) = S_{\text{эx}}(\omega)S(\omega)_{\text{мex}}.$$

Рассмотрим электрохимический коэффициент преобразования  $S_{\text{эx}}(\omega)$ . Он отражает преобразование колебательных движений электролита в канале с электродами в колебательные изменения тока фона  $I_0$ . Электрохимический коэффициент преобразования можно представить в виде передаточного гидроэлектрохимического импеданса, который учитывает влияние стационарного диффузионного слоя на выходной электрический ток.

Действие ЭДК основано на использовании закономерностей электрохимической диффузионной кинетики в обратимых окислительно-восстановительных системах, в частности, используется влияние движения электролита на массоперенос [2]. После включения напряжения вблизи катода устанавливается стационарное распределение концентрации электроактивных ионов, благодаря чему в отсутствие внешних механических колебаний в электрической цепи устройства устанавливается ток фона

$$I_0 = (2nFc_0\sigma_{\text{кат}}D)/L_D, \quad (1)$$

где  $n$  - число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $F$  - число Фарадея;  $D$  - коэффициент диффузии электроактивных ионов;  $c_0$  - объёмная концентрация ионов окисленной формы;  $\sigma_{\text{кат}}$  - площадь поверхности катода;  $L_D$  - толщина стационарного диффузионного слоя.

Линейная зависимость выходного электрического сигнала ЭДК от внешнего механического воздействия сохраняется при условии, что максимальный выходной сигнал будет много меньше тока фона:

$$I \leq 0,1 I_0, \quad (1a)$$

где  $I$  - колебательное изменение предельного диффузионного тока, вызванное внешними механическими колебаниями.

Это колебательное изменение  $I$  можно охарактеризовать как "дрожание" толщины стационарного диффузионного слоя  $L_D$ , обусловленное "дрожанием" внешнего механического воздействия.

Таким образом, при возникновении внешних механических колебаний вместо выражения (1a) можно записать:

$$I = I_0 + I.$$

При этом фактически “дрожание” не изменяет величину тока фона.

Так как в жидкости число Прандтля  $Rg = \nu/D \approx 10^3$  ( $\nu$  - кинематическая вязкость) много больше, а время релаксации гидродинамического процесса  $r_{гидр} = d^2/\nu$  ( $d$  - характерный размер катода) много меньше времени релаксации диффузионного процесса, весь частотный диапазон, в котором работают ЭДК, можно условно разбить на три области.

1. В области самых низких частот (0,1 Гц и ниже) гидродинамические и диффузионные процессы успевают следовать за внешним воздействием,

т. е. при  $\omega < D/d^2 < \nu/d^2$  имеем

$$S_{\text{эх}}(\omega) = I/V = (I_0\sqrt{\omega})/\sqrt{D}, \quad (2)$$

где  $V$  - колебательное смещение объёма электролита в канале с электродами;  $\omega = 2\pi f$  - колебательная круговая частота внешнего механического воздействия. В этой области частот  $S_{\text{эх}}(\omega)$  пропорционален  $\omega^{1/2}$ .

2. С увеличением частоты колебаний (в области частот 1 - 30 Гц) гидродинамические процессы успевают, а диффузионные - не успевают следовать за внешним воздействием, т. е. при  $D/d^2 < \omega < \nu/d^2$

$$S_{\text{эх}}(\omega) = (8I_0D^{1/2})/(d^2\omega^{1/2}). \quad (3)$$

В этой области частот  $S_{\text{эх}}(\omega)$  пропорционален  $1/\omega^{1/2}$ .

3. При дальнейшем увеличении частоты (выше 50 Гц) ни гидродинамические, ни диффузионные процессы не успевают следовать за внешним воздействием, т. е. при  $D/d^2 < \nu/d^2 < \omega$  имеем:

$$S_{\text{эх}}(\omega) = (8I_0D^{1/2})/(d\nu^{1/2}). \quad (4)$$

В этой области частот  $S_{\text{эх}}(\omega)$  от частоты не зависит.

Рассмотрим механический коэффициент преобразования  $S(\omega)_{\text{мех}}$ , который описывает связь между колебаниями корпуса ЭДК, жёстко закрепленного на основании, и колебаниями объёма электролита в канале с электродами. При этом электролит вместе с мембранами и каналом с электродами образуют механическую колебательную систему. Приведённая на рис. 2 механическая модель устройства характеризуется как система, состоящая из инерционной массы, демпфера и упругого подвеса. Применительно к ЭДК инерционная масса представляет собой объём электролита  $M$ . Демпфирование осуществляется гидравлическим сопротивлением канала с электродами  $R_{гидр}$  и определяет степень затухания колебательной системы. В качестве упругого элемента, характеризующегося акустической ёмкостью пары мембран, используются эластичные мембраны из полимерного материала, которые удерживают инерционную массу в нейтральном положении и одновременно обеспечивают герметичность внутренней полости, заполнен-

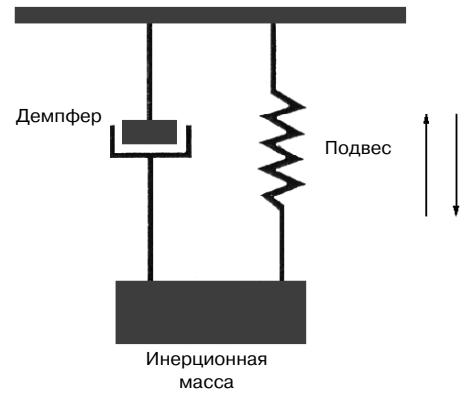


Рис. 2. Механическая модель ЭДК

ной электролитом. Вынужденные колебания такой системы при соблюдении ряда условий описываются дифференциальным уравнением второго порядка с постоянными коэффициентами [4]

$$M\ddot{V} + R_{гидр}\dot{V} + V/C_{ак} = \Delta P, \quad (5)$$

где  $\Delta P$  - перепад давления на мембранах ЭДК;  $C_{ак} = (\pi^2 R_{эф}^4)/2K$  - акустическая ёмкость пары мембран;  $R_{эф}$  - эффективный радиус упругой мембраны;  $K$  - модуль упругости эластичной мембраны (жёсткость) при 100%-ном удлинении.

Условия состоят в следующем. Инерционная масса электролита имеет только одну степень свободы (конструкция ЭДК допускает перемещение массы электролита только вдоль оси его чувствительности); сила вязкого трения (демпфирование)  $R_{гидр}$  пропорциональна объёмной скорости течения электролита через катодные каналы; масса упругих мембран много меньше массы электролита.

Существенной особенностью ЭДК является то, что жидкостная инерционная масса одновременно используется в качестве электролита, объём которого совместно с электродным блоком является средой, в которой происходит преобразование относительных колебаний корпуса и электролита в выходной электрический сигнал. В связи с этим при анализе механического коэффициента преобразования в качестве колеблющейся инерционной массы используются объёмные единицы  $V = xS$  - средняя по сечению скорость течения электролита в канале с электродами.

При этом инерционная масса  $M$  характеризуется эффективной массой общего объёма колеблющегося электролита, заполняющего внутренний объём ЭДК. Демпфирование характеризуется гидравлическим сопротивлением электродного канала  $R_{гидр}$  и определяется по формуле Пуазейля:

$$R_{гидр} = (8\mu l_{кэ})/(\pi r_{кэ}^4),$$

где  $\mu$  - коэффициент динамической вязкости электролита;  $l_{кэ}$  - эффективная длина катодного электрода;  $r_{кэ}$  - характерный параметр катодного электрода.

Упругий элемент характеризуется акустической ёмкостью пары мембран  $C_{ак}$ :

$$C_{ак} = (\pi^2 R_{эф}^4)/(2K),$$

где  $R_{эф}$  - эффективный радиус эластичной мембраны;  $K$  - модуль упругости эластичной мембраны при 100%-ном удлинении.

Внешнее колебательное воздействие характеризуется перепадом давления  $\Delta P$  на мембранах датчика. Величину  $\Delta P$  можно выразить в виде:

$$\Delta P = \rho x_k H_{эф}, \quad (6)$$

где  $x_k = v_k/A$  - колебательное ускорение корпуса устройства;  $H_{эф}$  - эффективная длина ЭДК;  $A$  - эффективная площадь сечения канала с электродами;  $v_k$  - объём колеблющегося электролита.

Учитывая вышеизложенное и поделив обе части уравнения (5) на  $M$ , дифференциальное уравнение механического коэффициента преобразования запишем в виде

$$\ddot{V} + (R_{гидр} \dot{V})/M + V/(MC_{ак}) = (\rho H_{эф})/M.$$

Величина  $R_{гидр}/2M = \varepsilon$  - характеризует степень демпфирования (успокоения) системы; величина  $1/(MC_{ак}) = \omega_0^2$  - характеризует квадрат частоты собственных колебаний системы.

Из выражений (5) и (6) получаем выражение для механического коэффициента преобразования ЭДК:

$$S_{мех}(\omega) = x/x_k = (\rho H_{эф} \omega) / \left[ A \sqrt{R_{гидр}^2 + (\omega M - 1/(\omega C_{ак}))^2} \right]. \quad (7)$$

При этом в диапазоне самых низких частот, ниже 2 Гц, доминирует член  $1/(\omega C_{ак})$ , формируемый упругостью мембран, в этой области частот  $S_{мех}(\omega)$  пропорционален  $\omega^2$  имеем режим акселерометра; в диапазоне частот от 2 до 30 Гц доминирует член  $R_{гидр}$ , формируемый степенью демпфирования (успокоения) системы, в этой области частот  $S_{мех}(\omega)$  пропорционален  $\omega$  - имеем режим велосиметра; в диапазоне частот выше 50 Гц доминирует член  $\omega M$ , характеризующий инерционную массу электролита, в этой области частот  $S_{мех}(\omega)$  от частоты не зависит - имеем режим виброметра.

Используя выражения (2) - (4) и (7), получим выражение для общего коэффициента преобразования ЭДК.

Анализ общего коэффициента преобразования показывает, что вид амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) датчика формируется в основном механическим коэффициентом преобразования. При этом электрохимический коэффициент преобразования  $S_{эх}(\omega)$  в диапазоне частот от 0,4 до 8 Гц в зависимости от частоты переходит от значения  $\omega^{1/2}$  до значения

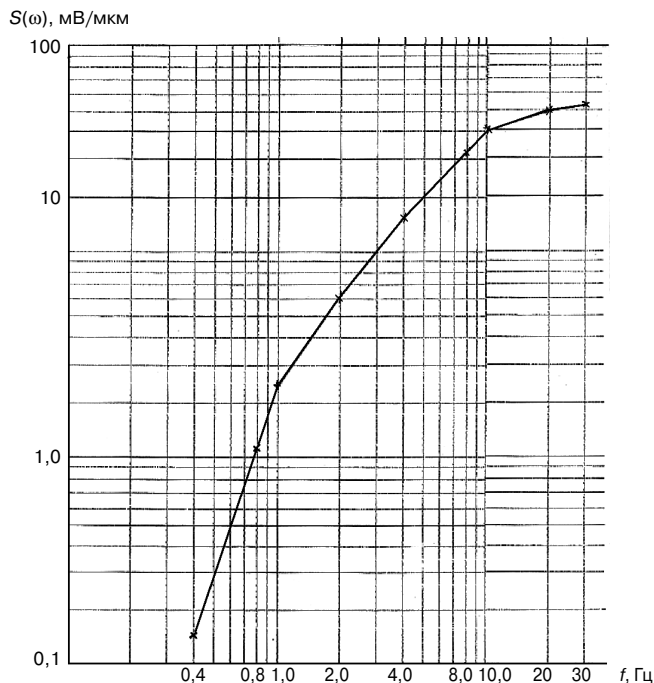


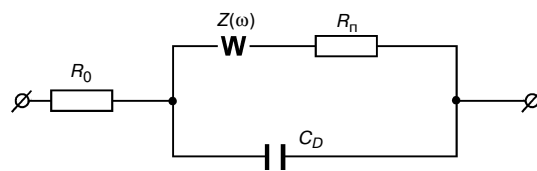
Рис. 3. Типовая амплитудно-частотная характеристика, полученная на изготавливаемых макетах

$1/\omega^{1/2}$ , т. е. практически не влияет на формирование общей АЧХ ЭДК.

На рис. 3 приведена типовая АЧХ, полученная на реально изготавливаемых макетах.

Динамический диапазон работы ЭДК характеризуется, с одной стороны, пороговой чувствительностью, определяемой уровнем собственных шумов, а с другой стороны, нелинейностью преобразования, обусловленной наличием большой скорости движения электролита в электродном канале ЭДК, приводящей к нарушению режима (1а), в результате чего происходит сминание стационарного диффузионного слоя  $L_D$ .

Собственные шумы ЭДК представляют собой весьма специфические процессы, существенно отличающиеся от шумов обычных типов преобразователей. Механизм собственных шумов ЭДК определяется флуктуацией гидроэлектрохимического импеданса электрохимической системы. При этом можно охарактеризовать эти неравновесные флуктуации как дробовой шум электродного процесса [5]. Эквивалентная электрохимическая схема  $S_{эх}(\omega)$  в области предельного тока может быть представлена в виде:



где  $R_0$  - омическое сопротивление электролита;  $C_D$  - ёмкость двойного электрического слоя;  $Z(\omega)$  - импеданс

Варбурга;  $R_{\Pi}$  - сопротивление переноса электрона в окислительно-восстановительной реакции.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Тема возникновения автоколебаний под влиянием поля силы тяжести (так называемая “естественная конвекция”) требует отдельного рассмотрения и в этой статье не поднимается. Однако проведённый в статье анализ влияния конструкции, размеров, состава электролита позволил разработать конструкцию ЭДК, которая практически полностью устраняет влияние естественной конвекции. На эту конструкцию был получен патент № 2055352 “Кондуктометрический датчик колебаний” [3]. Датчики вышеуказанной конструкции были весьма эффективно использованы в автономных системах как наземных, так и скважинных измерений в сейсмологии и сейсморазведке, а также при изучении землетрясений и цунами в инфразвуковом диапазоне частот.

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Юрий Владимирович СИРОТИНСКИЙ* - заведующий лабораторией Института физхимии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, заместитель генерального директора НТК АНЧАР, кандидат техн. наук.

*Борис Михайлович ГРАФОВ* - советник РАН, профессор, доктор хим. наук.

*Михаил Анатольевич АБАТУРОВ* - старший научный сотрудник Института физхимии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, кандидат хим. наук.

*Алексей Евгеньевич КРЕМЕНЕЦКИЙ* - ведущий специалист НТК АНЧАР, Калуга

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (Госконтракт № 02.515.11.5096).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов О. К., Графов Б. М., и др.*, 1978, Электрохимические приёмники механических колебаний и возможность их использования в сейсмометрии: Сейсмические приборы, вып. 11: М., Наука.
2. *Графов Б. М.*, 1968, О влиянии периодически изменяющегося во времени гидродинамического потока на предельный диффузионный поток: Электрохимия, **4**, **5**, 542 - 545.
3. *Графов Б. М. и др.*, 1996, Кондуктометрический датчик колебаний: Патент РФ № 2055352.
4. *Иорши Ю. И.*, 1963, Виброметрия: М., Машгиз.
5. *Тягай В. А.*, 1967, Исследование неравновесных электрохимических шумов системы Pt-J/J: Электрохимия, **3**, **11** - **12**.