

О.І. БУКЕТ, канд. техн. наук, **О.М. ВАЩЕНКО**,
В.П. ЧВІРУК, докт. техн. наук, НТУУ „КПІ“, Київ

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ В АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРАХ КИСНЮ

Дослідження кінетики катодних процесів на робочому електроді розробленого сенсора кисню дозволило конкретизувати вимоги до допоміжного електрода. Виявлено омичний контроль анодних реакцій на свинцевому допоміжному електроді в лужному розчині. Показано, що анодне окиснення свинцю сповільнюється при введенні стибію у його склад.

Investigation of kinetics of cathodic processes on working electrode of the developed oxygen sensor of has allowed to concretize demands to auxiliary electrode. The ohmic control of anodic reactions over lead auxiliary electrode in alkaline solution is revealed. The inhibition of anodic oxidation of lead is established at introduction of antimony in its composition.

Вступ. У рамках уніфікованої серії електрохімічних сенсорів НТУУ “КПІ” розроблено амперометричні сенсори кисню гальванічного типу [1]. Їх експлуатація виявила спонтанні виходи з ладу внаслідок відмови допоміжного електрода. З метою покращення метрологічних характеристик розроблених сенсорів кисню і підвищення їх надійності проведено детальне дослідження кінетики електродних процесів.

Методика роботи. Електрохімічну комірку сенсора виготовляли пошаровим пресуванням, просочували водним розчином 7М КОН і монтували у герметичний корпус з дифузійним опором, що обмежував доставку кисню до робочого електрода. Комірка містила робочий електрод з платинової черні, відділений від допоміжного свинцевого електрода гідрофільним діелектричним сепаратором. Дослідження кінетики катодних процесів на робочому електроді проводили безпосередньо у розробленому сенсорі з метою конкретизації вимог до допоміжного електрода. Кінетику процесів на матеріалі допоміжного електрода досліджували в триелектродній комірці, що входить у комплектацію потенціостату ПИ-50-1.

Результати та їх обговорення. Встановлено, що кисень відновлюється на робочому електроді з платинової черні у 7 М КОН на граничному дифузійному струмі 100 мкА у діапазоні потенціалів від - 0.8 до - 0.2 В.

Тривалість перехідного процесу встановлення постійного сигналу сенсора визначали, як показано на рис. 1 за часом виходу струму відновлення кисню на величину 90 % від стабільного сигналу (τ_{90}). Залежність τ_{90} від потенціалу має мінімум близько 15...30 с у діапазоні від - 0.7 до - 0.4 В, який визначає необхідний стаціонарний потенціал допоміжного електрода (близько - 0.6В в 7М КОН для свинцю) і його допустиму поляризацію.

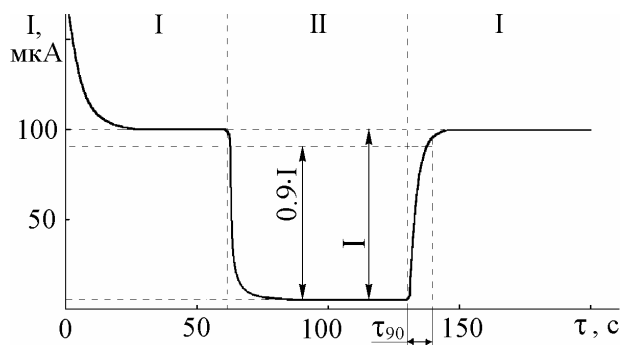
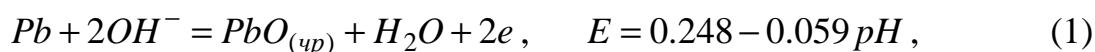


Рис. 1. Залежність вихідного сигналу сенсора кисню від часу при потенціалі робочого електрода із платинової черні - 0.7 В у 7М КОН:

I – повітря; II – інертний газ.

Досліди проводили у розчинах, які забезпечують утворення малорозчинних сполук свинцю, щоб запобігти отруєнню робочого електрода внаслідок дифузії розчинних солей через сепаратор. У таких кислих і лужних електролітах анодне окиснення свинцю перебігає з вираженою пасивацією, причому як критичний струм, так і струм у пасивному стані для кислих розчинів тим вищий, чим більшим є добуток розчинності продуктів окиснення. У лужному середовищі така залежність відсутня, а названі струми майже на порядок вищі за такі для кислих електролітів, причому розчинність PbO і $Pb(OH)_2$ нижча, ніж у хлоридів, сульфатів і фосфатів свинцю.

Основною причиною вибору лужного електроліту є збереження його постійного складу за умови використання свинцевого анода, окиснення якого перебігає за реакцією [2]:

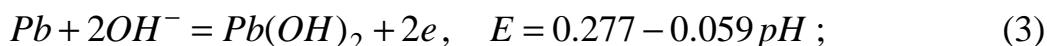


сума якої з процесом відновлення кисню на робочому електроді виглядає як:



У кислих же електролітах має відбуватися утворення малорозчинних солей свинцю з вилучення аніонів із розчину, що вимагає ускладнення конструкції сенсора введенням додаткового резервуару з кислотою.

Виявлено, що у лужних електролітах вид продуктів окиснення свинцю залежить від активності води: якщо вона вище 0.6 – перебігає переважно реакція утворення гідроксиду свинцю [2]:



зниження активності води веде до утворення жовтої, і далі червоної модифікацій PbO за реакцією (1).

Циклічні вольтамперограми на свинцевому електроді (рис. 2) показали наявність ділянки лінійної залежності струму від потенціалу, нахил якої прямо пропорційний опору використаного електроліту і не залежить від швидкості розгортки. Отже, спостерігається омичний контроль анодного процесу. Вірогідно, основне падіння напруги зосереджено у шарі продуктів окиснення свинцю, які, з огляду на величину струмів у пасивному стані та з досліджень на металографічному мікроскопі, є досить розпушеними.

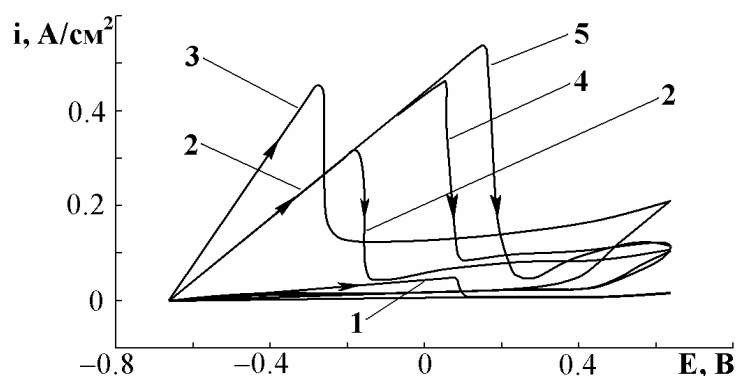


Рис. 2. Циклічна анодна поляризація свинцю у розчинах КОН концентрацією, моль/л:
1 – 0.1; 2, 4, 5 – 1.0; 3 – 7.0.

Швидкість розгортки потенціалу, мВ/с: 1 ÷ 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10.

Введення до 3 % стибію у свинець значно підвищує його опір розчиненню – нахил лінійних ділянок на рис. 3 більший такого на рис. 2. Збільшення швидкості розгортки на рис. 3 спочатку веде до деякого зниження опору окисненню, а потім до його стабілізації. Оскільки у лузі стибій активно розчиняється з утворенням іонів SbO_3^- , тоді як продукти окиснення свинцю малорозчинні [2], то швидке зростання струму іонізації стибію може призводити до

деякого розпушення продуктів окиснення свинцю, на що вказує і зростання тривалості перехідних процесів формування пасивуючого шару (“розмивання” вольтамперограм біля потенціалу пасивації) на рис. 3 порівняно з рис. 2. Вірогідно, дифузія SbO_3^- від поверхні сплаву через пори у продуктах окиснення свинцю заважає доставці іонів OH^- у зону іонізації металів.

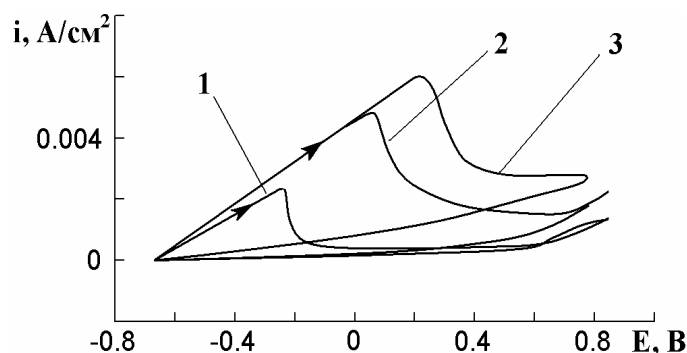


Рис. 3. Циклічна анодна поляризація сплаву свинцю з 3 % стибію у розчині 1М КОН при швидкості розгортки потенціалу, мВ/с:
1 – 1; 2 – 5; 3 – 10.

Виявлений омичний режим робить недоцільним заходи з додаткової гідрофілізації поверхні пористого анода для прискорення доставки іонів OH^- у зону окиснення свинцю з метою підвищення надійності сенсорів. Але показана розпушеність продуктів окиснення дозволяє підвищити надійність контакту свинець-струмопідвід шляхом збільшення його поверхні й стискуючого зусилля.

Введення стибію у склад свинцевого аноду, вірогідно, має покращити його контакт зі струмопідводом, але, з огляду на нижчий струм пасивного стану, поверхня сплаву зі стибієм має бути більшою, ніж чистого свинцю. Необхідно також вивчити вплив іонів SbO_3^- на робочий електрод сенсора.

Висновки. Допоміжний свинцевий електрод у 7М КОН відповідає вимозі високої швидкодії сенсорів кисню, а його окиснення перебігає з омичним контролем у шарі PbO , що робить недоцільними заходи з додаткової гідрофілізації поверхні електрода. Розпушеність PbO дозволяє підвищити надійність допоміжного електрода шляхом розвинення поверхні й стискуючого зусилля контакту струмопідвода зі свинцем. Введення стибію у склад свинцю збільшує опір міграції іонів OH^- , що знижує допустиме струмове навантаження анода, але може сприяти покращенню контакту зі струмопідводом завдяки

розпушенню пасивних шарів, що підвищить надійність допоміжного електрода сенсора кисню.

Список літератури: 1. Чвірук В.П., Ліночева О.В., Кушмирук А.І. та ін. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 359 – 361. 2. Справочник химика. Том III. Л.: Химия. – 1964. – 1008 с.

Надійшла до редколегії 08.04.2008

УДК 621.35

М.В. ВЕДЬ, канд. техн. наук, **М.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук,
В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, **Т.О. НЕНАСТІНА**,
Т.М. БАЙРАЧНА, НТУ „ХПІ”,
С.Г. ЖЕЛАВСЬКИЙ, канд. техн. наук, ТОВ НТФ „НТБ”, м. Харків

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ d^{4-8} МЕТАЛІВ

Представлено результати дослідження кінетичних закономірностей електрохімічного формування подвійних сплавів на основі металів підгрупи заліза (Co, Ni) у нестационарних режимах. У якості легуючих елементів використані метали, схильні до утворення як адитивних по властивостях (Pd), так і синергетичних (W) сплавів. Виявлено особливості механізму сплавоутворення в умовах спряжених хімічних стадій за участю водню, що створює передумови до обґрунтування режимів синтезу функціональних покриттів. Встановлено рівень каталітичних властивостей нанесених сплавів у модельній електрохімічній реакції відновлення водню і їхньої корозійної стійкості.

The kinetic law research results of iron metal based (Co, Ni) binary alloy electrochemical formation in nonstationary modes are presented. As doping elements metals inclined to both additive (Pd) and synergistic (W) alloy creation are used. The alloy-forming mechanism characteristics in conditions of joining chemical involving hydrogen stage behavior are found out that afford ground for developed synthesis mode practical application to create functional coatings. The deposited alloy catalytic activity grades in model hydrogen reduction electrochemical reaction as well as their corrosion resistance are determined.

Останнім часом гальванохімічні технології все частіше використовують для отримання поліфункціональних металічних матеріалів і сплавів напередзаданого складу та структури [1]. Електроосадження сплавів, порівняно з металургійним способом, має значні переваги, пов'язані з можливостями: модифікування фізико-хімічних властивостей матеріалу у тонких поверхневих шарах за рахунок варіювання умов електролізу та складу електроліту;