

О.В. ЛІНЮЧЕВА, канд. техн. наук, Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПРОТОНПРОВІДНИХ ТА МАТРИЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА

Створені в НТУУ „КПІ” електрохімічні сенсори із титану, модифікованого оксидами металів, величини фонових струмів на порядок нижче, ніж на платині. Відповідно розділювальна здатність сенсорів доведено до часток ppm, а фіксація електрокаталізаторів на твердій корозивностійкій матриці дозволили підвищити стабільність роботи у часі. На прикладі сенсору озону було досліджено вплив конвективної дифузії аналізованого газу біля сенсора.

Generated in NTUU "KPI" electrochemical sensor from titanium inoculated by metal oxides, values of background currents on order are lower, than on platinum. Resolution of sensors is refined with shares ppm, and fixing of electrocatalysts on a solid non-corrodible matrix has allowed to increase stability of work in time. On instance of ozone sensor effect of convective diffusion of analysed gas near has been investigated.

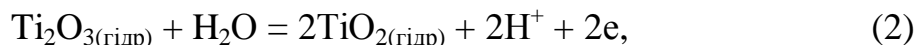
ВСТУП. Зростання небезпеки масштабного забруднення обумовило потребу в створенні високочутливих і доступних аналітичних приладів для моніторингу навколишнього середовища. Ефективність заходів захисту його повітряної складової від забруднень домішками техногенного характеру визначається надійністю технічних засобів екологічного моніторингу, що переважно, до 80 % світового парку базуються на електрохімічних сенсорах (ЕХС) [1]. При цьому ЕХС практично повністю покривають ринок професійної газоаналітичної техніки завдяки високій надійності, простоті обслуговування, низькому енергоспоживанню, доступності, а також основної переваги над своїми головними конкурентами – напівпровідниковими сенсорами – здатності повертатися до паспортних метрологічних характеристик після тривалого контакту з концентрацією визначуваного компонента, яка багатократно перевищує верхню межу вимірювань [2]. У світовій практиці деякі приладобудівні фірми мають власні виробництва окремих ЕХС, однак не відповідають вітчизняним нормативам, що базуються на вимогах радянських стандартів, щодо гранично допустимих концентрацій шкідливих домішок у повітрі робочої і особливо житлової зон.

Теоретична частина. На основі власних фундаментальних досліджень в галузі електрокаталізу, твердих та матричних електролітів розроблені в НТУУ „КПІ” принципово нові системи для створення ЕХС, які захищені авторськими свідоцтвами та патентами України [3]. В основі дії таких ЕХС покладено перетворення визначуваного компонента в мініатюрній комірці, яка і генерує аналітичний сигнал. Перетворення визначуваного компонента може відбуватися безпосередньо на газодифузійному електроді – це пряме визначення, чи в електроліті після розчинення або хімічної реакції з компонентами електроліту – непряме визначення. Селективність сенсорів визначається типом індикаторного електрода і його потенціалом, природою електроліту, а також спеціальними фільтрами, через які визначуваний газ надходить до сенсору. Структурно сенсори являють собою електрохімічні комірки, на індикаторних електродах яких протікають реакції відновлення або окиснення визначуваного газу при певному потенціалі, що задається в двоелектродних сенсорах допоміжним електродом, а в трьохелектродних – за допомогою мініатюрного зовнішнього потенціостата відносно електрода порівняння.

Методика експерименту. Досліди проводили на газодифузійних індикаторних електродах з Ti або платинованого титану. Поверхню електрода складає титановий порошок марки ПТЕС з розміром зерна $0,1 \pm 0,05$ мм, що утворює пористий струмопровідний колектор до якого прилягає суміш порошоків титану, активованого шаром електрокаталізатора завтовшки 2 – 5 мкм та твердого протонного електроліту. Допоміжний електрод складається із суміші – титану, активованого діоксидом рутенію, та ТПЕ. Електрохімічні комірки виготовлені пресуванням порошкових сумішей. Дію такого сенсора можна пояснити на прикладі визначення вмісту O_3 в повітрі. Перехідні процеси на електродах досліджували при подачі в газову камеру 20 л/год повітря при заданому вмісті озону. Випробування проводили за допомогою потенціоста ПИ-50-1 з програматором ПР-8 та двохкоординатним потенціомером ПДА-1-01. Значення потенціалів індикаторного електрода у системі з ТПЕ приведені в шкалі н.в.е. за методикою, описаною в [4]. Експериментальні дані розглянуті з позицій будови трьохфазної межі поділу газодифузійний електрод – ТПЕ – газова фаза [5].

Результати та обговорення. За даними поляризаційних кривих (ПК) в атмосфері повітря зазначено, що на електроді з титану при $E > 0,16$ В вини-

кають лише анодні струми, природа яких обумовлена перебігом реакцій



а на Ti/Pt-електродах струми складаються зі струмів на титановій основі та кластерах Pt при $0,6 < E_i > 1,2$ В [6]. Таким чином, $E_{\text{ст}}$ на Ti/Pt електроді в присутності O_2 є нерівноважним, при яких можливе розкладання води $\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ з утворенням O_2 . На Ti електроді у присутності O_3 перебігають реакції відновлення O_3 ($\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) та анодні реакції (1, 2), причому струми останніх реакцій виникають поблизу межі поділу електрод – ТПЕ, а під дією O_3 ці реакції можуть перебігати на всій поверхні газодифузійного електрода.

Відновлення O_3 протікає за участю протонів, що мігрують з ТПЕ, та електронів, які від допоміжного електроду через зовнішній пристрій для вимірювання сили струму поступають на індикаторний електрод. Важливо те, що при потенціалі 0,68 В на електрокаталізаторі O_3 відновлюється в дифузійно-омічному режимі, тобто сила струму наведеної реакції визначається лише вмістом O_3 в газовому середовищі. Водночас при цьому потенціалі реакції відновлення кисню чи розкладу води не протікають, завдяки чому система має дуже низьку величину фонового струму і відповідну високу розділювальну здатність при визначення вмісту O_3 . На аналогічному принципі діє і створена модифікація сенсорів з матричним електролітом у вигляді гідрофільного середовища, насиченого розчином відповідного електроліту (сенсори NH_3 , HCl , HF , NO , NO_2 і CO_2). Конструктивно сенсори являють собою пластиковий корпус, в який у вигляді таблетки вмонтована електрохімічна комірка. З однієї сторони корпуса розташоване дифузійне вікно, крізь яке визначуваний газ поступає з оточуючого повітря на індикаторний електрод, а з другої – металеві роз'єми для з'єднання з вимірювальним чи реєструючим пристроями.

Висновки. Масообмін між газовим середовищем і індикаторними електродами електрохімічних комірок із ТПЕ і матричним електролітом відбувається поблизу трьохфазної межі поділу електрод – електроліт – газ. В комірках з матричним електролітом поверхня газодифузійних пористих електродів покрита тонкою плівкою фонового електроліту, уздовж якої відбувається масообмін іонів між поверхнею електрода і об'ємом електроліту в порах елект-

рода. В комірках з ТПЕ роль плівки електроліту виконує сконденсований розчин на межі поділу електрод – ТПЕ. Для теорії і практики електрохімічних сенсорів досліджено вплив конвективної дифузії аналізованого газу біля сенсора на масоперенос вимірюваного компонента в зону електродної реакції на індикаторному електроді, що кількісно визначається величиною K в рівнянні $I = K \cdot C + I_{\text{ф}}$, яке описує роботу сенсора у стаціонарному режимі і відповідає масопереносу визначуваного компонента крізь кожний з дифузійних опорів, а саме зовнішньої та внутрішньої складових дифузійного опору сенсора. Зовнішня складова дифузійного опору визначається умовами конвективної дифузії аналізованого повітря відносно сенсора. Внутрішні складові дифузійного опору визначаються параметрами конструкційних елементів сенсора, плівки електроліту, а також структурою індикаторного електрода й розчинністю аналізованого газу в електроліті. Тому різномісні амперометричні сенсори для визначення компонентів характеризуються різними значеннями коефіцієнтів K і таким чином, відрізняються величинами складових дифузійного опору сенсора. Однак, параметри сенсорів визначаються не абсолютними значеннями цих складових, а їх часткою в загальному дифузійному опорі, тобто остання величина виступає критерієм подібності сенсорів. Сенсори працездатні при температурі навколишнього середовища від -30 до $+50^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості повітря $20 - 98\%$. Відхилення сигналів сенсорів від лінійності не перевищує 5% від повної шкали, термін служби сенсорів складає 3 роки. Ці дані використовуються при розробці та проектуванні сенсорів потрібних діапазонів роздільної здатності та мініатюризації сенсорних систем.

Список літератури: 1. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. М.: Химия, 1990. – 240 с. 2. City Technology Ltd // Product Data Handbook, 1997, Issue 4.0. 3. Патент України на винахід № 50458А, 15.10.2002, Бюл. № 10. Спосіб і пристрій для вимірювання концентрації компонента газової суміші. 4. Чвирук В.П., Линючева О.В. Поведение электрохимической системы с твердым протонным электролитом и каталитически активными электродами // Электрохимия. – 1994. – Т.30, – № 6. – С. 764 – 773. 5. Чвирук В.П., Линючева О.В. Адсорбция и восстановление хлора на каталитически активных электродах в системе с твердым протонным электролитом // Электрохимия. – 1996. – Т.32, – № 10. – С. 1212 – 1220. 6. Чвирук В.П., Кушмирук А.І., Линючева О.В., Косогін О.В. Поведінка титану в матричних і твердому протонному електролітах газових сенсорів для моніторингу повітряного середовища // Фіз. хім. механіка. Спец. Випуск № 4. Проблема корозії та проти корозійного захисту матеріалів. – Львів, 2004. – Т. 1. – С. 283 – 288.

Надійшла до редколегії 08.04.2008