

того електроліта / *О.Л. Берсирова, В.А. Герасименко, В.С. Кублановский* // Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – Вып. 17 (40), № 870. – С. 265 – 269. **8.** *Ерусалимчик И.Г.* Влияние свойств гальванических осадков золота на качество микросварных соединений / *И.Г. Ерусалимчик, М.А. Верников* // Электронная техника. Сер. 2. – 1978. – Вып. 3 (121). – С. 107. **9.** Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические методы испытаний: ГОСТ 20.57.406-81. **10.** *Лашко С.В.* Пайка металлов. / *С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко.* – [4-е изд., перераб. и дополн.]. – М. : Машиностроение, 1988. – 377 с.

Поступила в редколлегию 15.05.2010

УДК 541.138.2

О.І. БУКЕТ, канд. техн. наук, доц., НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

О.М. ВАЩЕНКО, аспірант, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

ЕЛІМІНУВАННЯ ЕЛЕКТРОМОТОРНОГО ЕФЕКТУ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА КИСНЮ

Основною причиною стрибкоподібної зміни сигналу амперометричних газових сенсорів кисню з каліброваним отвором є конвективний рух електроліту у порах робочого електрода, названий електромоторним ефектом. Ефект еліміновано введенням спеціального підшару із пористого гідрофілізованого нікелю між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту).

Основной причиной скачкообразного изменения сигнала амперометрических газовых сенсоров кислорода с калиброванным отверстием является конвективное движение электролита в порах рабочего электрода, вызванное электромоторным эффектом. Эффект элиминирован введением специального подслоя из пористого гидрофилизированного никеля между рабочим электродом и сепаратором (матрицей для электролита).

The main reason for hopping signal amperometric oxygen gas sensors with calibrated hole is convective motion of electrolyte in the pores of the working electrode, named electromotive effect. The effect eliminated by entering a special underlayer of porous hydrophilic nickel between working electrode and separator (matrix for electrolyte).

Вступ

Проблема скорочення тривалості перехідних процесів завжди актуальна, оскільки повного її вирішення досягти практично неможливо через відсутність кількісного визначення взаємозв'язків всіх факторів, що визначають метрологічні характеристики сенсора.

Тому не лише внесення навіть незначних змін у конструкцію сенсора але й випадкові варіації при виготовленні серії однотипних електрохімічних пристроїв викликають непередбачувані зміни у першу чергу перебігу перехідних процесів встановлення їх достовірного сигналу.

При цьому, для розробників вторинних електронних приладів важливими є не лише тривалість, а й амплітуда зміни струмового сигналу у перехідний час та відповідна їй кількість електрики, оскільки названі величини визначають умови спрацювання сигналізації про вихід вмісту контрольованого газового компонента за допустимі межі.

Сучасний стан проблеми

Амперометричні сенсори відносяться до електрохімічних комірок відкритого типу і у галузі газоаналізу поділяються на дві групи, відмінність між якими полягає в особливостях масопереносу визначуваного компонента до поверхні плівки електроліту на робочому електроді: перша передбачає транспорт виключно у газовій фазі при застосуванні дифузійних опорів у вигляді пористих діафрагм та/або каліброваних отворів; друга окрім дифузії у газовій фазі включає дифузію через суцільну полімерну мембрану, що відділяє електроліт від аналізованого середовища.

Оскільки енергія активації газової дифузії на порядок менше такої для полімерної плівки, то температурний коефіцієнт сенсорів першої групи на порядок менше коефіцієнту для сенсорів з полімерною мембраною, який становить близько 5 % сигналу на 1 °С [1].

Проте сенсори першої групи мають низку недоліків порівняно з другою, серед яких найбільш помітним є чутливість до перепадів тиску аналізованого газового середовища, однією з причин чого є здатність останнього до стиснення – при різкому збільшенні зовнішнього тиску газ у камері перед робочим електродом стискується і додаткове конвективне нагнітання кисню викликає стрибкоподібне зростання сигналу з подальшим його падінням і стабілізацією на попередньому рівні.

Така поведінка сигналу може викликати спрацювання сигналізації для сенсорів токсичних газів.

При зниженні тиску спостерігається зворотна картина, що може викликати спрацювання сигналізації про зниженні кисню нижче норми, допустимої у повітрі, призначеного для дихання людини.

З літератури [2] відомо, що подібне явище спостерігається також для сенсорів кисню закритого типу (для сенсорів рідкого середовища, які однак є комірки відкритого типу, термін “закритого типу” означає наявність мембрани, що не дозволяє змішування електроліту комірки з аналізованим середовищем), призначених для вимірювання на великих глибинах.

З огляду на нездатність води до стиснення за умов ведення вимірювань, автори [2] довели, що причиною стрибків сигналу при незмінній концентрації кисню є конвективний рух електроліту у порах електрода, викликаний здатністю до стиснення конструктивних елементів сенсора.

Ефект впливу конвективного руху електроліту в робочому електроді на сигнал сенсора автори [2] назвали електромоторним.

Очевидно, що електромоторний ефект має свій вплив і на сигнал газових сенсорів. Визначення цього впливу та його елімінація є предметом даної роботи.

Методика роботи

Досліди проводили на амперметричних сенсорах двоелектродного типу уніфікованої серії НТУУ “КПІ”, розробленої під керівництвом проф. В.П. Чвірука. Електрохімічна комірка сенсора системи Pt/КОН/Pb виконувалася методом пошарового пресування робочого електрода, сепаратора і допоміжного електрода у полімерний корпус з послідовним просоченням водним 30 % розчином КОН.

Випробовування сенсора проводили за схемою з рис. 1 у герметичній камері 4, через яку пропускали повітря, контролюючи різницю тиску між нею й атмосферою манометром 5.

Реєстрація струмового сигналу велася двокоординатним потенціометром 3 за падінням напруги на резисторі навантаження 2.

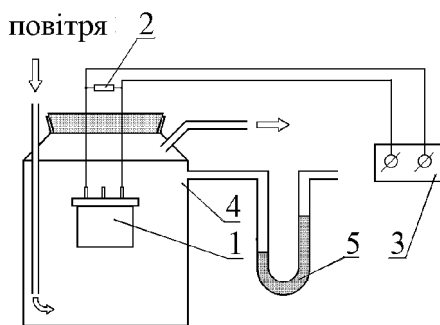


Рис. 1. Схема випробування сенсора кисню:
1 – сенсор; 2 – резистор; 3 – потенціометр; 4 – камера; 5 – манометр.

Результати та їх обговорення

Експерименти із серією амперометричних сенсорів кисню на установці, зображеній на рис. 1, показали однакову для всіх сенсорів перехідну характеристику (рис. 2, п. 1) реакції струмового сигналу на стрибкоподібну зміну тиску.

Величини екстремумів струмового сигналу на кривій 1 з рис. 2 і кількості електрики під ними визначені усередненням значень, одержаних із результатів випробувань кількох десятків сенсорів, і приведені до середнього номінального значення сигналу на атмосферний кисень – близько 98 мкА.

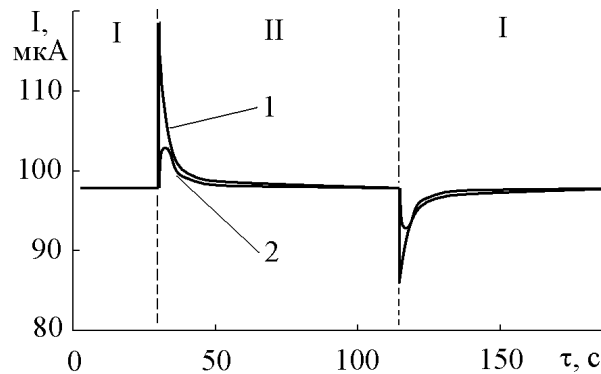


Рис. 2. Реакція струмового сигналу амперометричного сенсора кисню на перепад тиску аналізованого повітря:

Тиск: I – на 6 мм. водн. ст. менше атмосферного; II – атмосферний.

Електромоторний ефект: 1 – неелімінований; 2 – елімінований.

Як видно з рис. 2, навіть при відносно невеликому перепаді тиску в 6 мм водного стовпа стрибок сигналу досягає 20 %, що відповідає удаваній миттєвій зміні концентрації кисню від 21 об.% на 3...4 об.%.

Тобто дещо більший перепад тиску, або одночасне падіння тиску і нагрівання сенсора, яке викличе розширення газу над робочим електродом, може спричинити спрацювання сигналізації про недопустиме для дихання людини падіння концентрації кисню у повітрі.

Виходячи з особливостей конструкції досліджуваних сенсорів розраховували кількість електрики, яку сенсор може генерувати в максимумі, викликаному підвищенням тиску внаслідок здатності повітря до стискання.

Збільшення тиску викликає додаткове нагнітання об'єму ΔV , (м^3) свіжого повітря згідно закону ідеального газу:

$$\Delta V = \pi \cdot \left(6 \cdot 10^{-3} / 2\right)^2 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \left(1 - \frac{745}{745 + 6/13,6}\right) = 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^3, \quad (1)$$

де $6 \cdot 10^{-3}$ і $4 \cdot 10^{-4}$ м – діаметр і висота газової камери над робочим електродом сенсора; 745 мм рт. ст. – атмосферний тиск; 6 мм водн. ст. – зростання тиску; 1/13.6 – співвідношення густин води і ртуті.

Тоді додаткова кількість електрики під кривою максимуму складає:

$$Q = \frac{0.21 \cdot 6.7 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 26.8}{0.0224 \cdot 760 / 745 \cdot 293 / 273} = 6.2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{год}, \quad (2)$$

де 0.21 % – вміст кисню у повітрі; 26.8 А·год/г-екв – число Фарадея; 4 – число еквівалентів кисню; $0.0224 \text{ м}^3/\text{моль}$ – молярний об'єм ідеального газу; 760 і 745 мм рт. ст. та 273 і 293 К – нормальні умови і умови дослідів.

При однаковому перепаді тиску амплітуда і кількість електрики максимуму на рис. 2 має бути рівна амплітуді й електриці мінімуму.

Проте, як видно з рис. 2, ці величини для мінімуму є меншими.

Очевидно, що при збільшенні тиску електроліт відтікає у глиб пор робочого електрода внаслідок стиснення газу у паразитних і технологічних об'ємах сенсора, що викликає зростання сигналу.

При зниженні тиску азот із газової камери і пор робочого електрода витісняється назовні гальмуючи дифузію кисню, що знижує сигнал.

Проте електроліт заповнюючи пори робочого електрода вище межі, до якої омичні втрати при постійному тиску дозволяють перебіг відновлення кисню, включає у катодний процес поверхню електрода з адсорбованим але невідновленим киснем, що генерує додаткову електрику, що й скорочує амплітуду мінімуму на рис. 2.

Розрахунки за рис. 2 показують, що кількість електрики під максимумом кривої 1 становить $2.8 \cdot 10^{-8}$ А·год і переважає значення з рівняння (2) у 4.4 рази.

Додаткові дослідів з газовою камерою більших об'ємів показали, що кількість електрики між екстремумами і стабільним сигналом зростають рівно на величину розраховану відповідно рівнянню (2).

Збільшення товщини робочого електрода із платинової черні викликало майже пропорційне зростання впливу перепаду тиску.

Отже, вплив електромоторного ефекту можна вважати доведеним.

З метою елімінування електромоторного ефекту під робочий електрод ввели підшар особливим чином гідрофілізованого пористого нікелю, попередні експериментальні і теоретичні дослідження якого показали відсутність впливу його корозії на аналітичний сигнал сенсора.

Основним призначенням підшару є гальмування конвективного руху електроліту у порах між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту) сенсора.

Результати випробувань модифікованих сенсорів ілюструє крива 2 на рис. 2, з якої видно зниження амплітуди екстремумів у 4 рази.

При цьому кількість електрики між максимумом і інтерполяцією стабільного сигналу становить величину, лише у 2 рази більшу за розрахунок за рівнянням (2).

Висновки.

Виявлено електромоторний ефект спотворення сигналу амперометричних газових сенсорів кисню з дифузійним опором у вигляді каліброваного отвору, який полягає у стрибкоподібній зміні сигналу на неприпустиму для нормальної роботи вторинних електронних пристроїв величину, причиною чого є конвективний рух електроліту у порах робочого електрода, викликаний перепадами тиску між аналізованим середовищем і внутрішніми газовими об'ємами сенсора.

Ефект було еліміновано зменшенням товщини робочого електрода і введенням спеціального підшару зі спеціальним чином гідрофілізованого пористого нікелю, який перешкоджав конвективному руху електроліту між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту) сенсора.

Список літератури: 1. Таммевески Р.Х. О диффузионных процессах в датчике кислорода / Р.Х. Таммевески, А.А. Винне, Т.Т. Тенно // Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды: Всесоюз. науч.-техн. конф. – Тарту, 3 – 5 окт. 1989: тезисы докл. – С. 76 – 77.
2. Паст В.Э. Об определении концентрации растворенного кислорода электрохимическим способом на больших глубинах / В.Э. Паст, Р.Я. Пуллеритс // Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды: Всесоюз. науч.-техн. конф. – Тарту, 3-5 окт. 1989.: тезисы докл. – С. 52 – 54.

Надійшла до редколегії 31.05.10