

УДК 541.135

О.В. Косогін, О.В. Лінючева

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З ДІОКСИДНОМАНГАНОВИМ РОБОЧИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Relying on the electrochemical cell with the manganese dioxide gas-diffusion electrode, we develop the titanium-based galvanic-type sensor of carbon dioxide. Furthermore, we define the effect of such factors as the amount of manganese dioxide on the working electrode, the pH of solution in the sensor, the magnitude of diffusion resistance (the size of gas diffusion window), the internal resistance of electrochemical cell and the resistance of load resistor on the metrological characteristics of the sensor (the normalization of the current signal of sensor and the transient time $\tau_{0,9}$).

Вступ

Для моніторингу повітряного середовища закритих просторів, шахт, складів сільгосппродукції, об'єктів комунального господарства й інших цілей необхідними є доступні та надійні засоби оперативного визначення концентрації діоксиду вуглецю.

До відомих способів визначення діоксиду вуглецю належать інфрачервона спектроскопія, газова хроматографія, масспектрометрія [1]. Через складність апаратного оформлення та високу трудомісткість ці способи малоприменні для безперервного контролю повітряного середовища й в основному використовуються для визначення діоксиду вуглецю в окремих газових пробах. Є способи одноразового детектування діоксиду вуглецю в повітрі за допомогою індикаторних хімічних реакцій [2, 3], проте, вони напівкількісні та характеризуються низькою чутливістю.

Останніми роками з'явилося багато праць, присвячених визначенню вмісту діоксиду вуглецю електрохімічними сенсорами. Зокрема, створено комірки потенціометричного типу, дія яких заснована на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) між електродом порівняння та робочим електродом у розчині, який поглинає діоксид вуглецю з аналізованого газу [4, 5]. Недоліками комірок цього типу є більша тривалість перехідного процесу й низька точність визначення, зумовлена природою відгуку згідно з рівнянням Нернста (зміна ЕРС комірок пропорційна логарифму концентрації діоксиду вуглецю). З цих же причин не знайшли практичного застосування потенціометричні комірки на основі низькотемпературних твердих електролітів типу NASICON або β -глинозему [6]. Крім того, за присутності в аналізованому повітрі сірководню, хлору або діоксидів сірки й азоту комірки на основі твердих електролітів цього типу деградують.

За низькою характеристик найефективніші методи моніторингу повітряного середовища базуються на використанні електрохімічних сенсорів амперометричного типу, на робочих електродах яких відбувається абсорбція визначуваного газу електролітом, що викликає підкислення електроліту і перебіг реакцій відновлення каталітично активних матеріалів. Проте сенсори діоксиду вуглецю, які наявні на світовому ринку, відрізняються низькою швидкістю, малим ресурсом, застосуванням дорогіших металів, що робить їх непридатними для широкого застосування в газовому аналізі. Труднощі створення електрохімічних сенсорів для визначення у повітрі діоксиду вуглецю насамперед зумовлені електрохімічною неактивністю газу та проблемою вибору систем, на робочих електродах яких фонові струми окиснення води і відновлення кисню в умовах реальних змін температури та вологості повітряного середовища мають бути значно нижчими за струмові сигнали сенсора під впливом визначуваного газу. Це й висуває проблему створення електрохімічних сенсорів для моніторингу діоксиду вуглецю у повітрі до розряду складних науково-технічних задач.

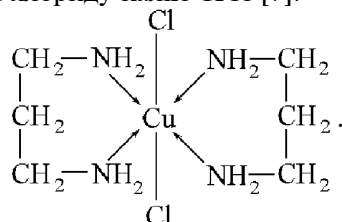
Постановка задачі

Мета дослідження – створити електрохімічний сенсор для визначення вмісту діоксиду вуглецю в повітрі зі стабільними в часі струмовими сигналами й високими чутливістю, відтворюваністю й терміном служби через використання газодифузійного робочого електрода, який не містить дорогіших матеріалів та регенерується атмосферним киснем.

Теоретична частина

Закордонними виробниками створено кілька варіантів амперометричних сенсорів діоксиду вуглецю. В одному з таких сенсорів як електро-

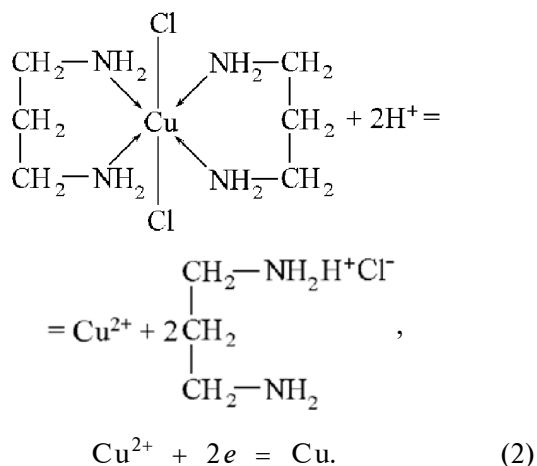
літ використовується хелатний комплекс двовалентної міді Cu^{2+} з бі(1,3-пропандіаміном) у водному розчині хлориду калію KCl [7]:



Потрапляння визначуваного газу з навколишнього середовища та його розчинення в плівці розчину електроліту на робочому електроді призводить до підкислення розчину



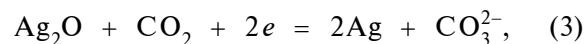
а іони міді, які виділяються при цьому з хелату, відновлюються на катоді з генерацією струму, пропорційного вмісту CO_2 в аналізованій пробі:



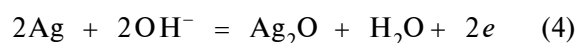
Такий сенсор можна відрегулювати для визначення діоксиду вуглецю в діапазоні концентрацій 0–0,2 та 0–10 %. Час визначення становить 10 с. Однак залежність струмового сигналу сенсора від концентрації CO_2 нелінійна, а визначенню заважають SO_2 і NO_2 , а також інші гази, які змінюють рН розчину.

На електродних реакціях утворення іонів OH^- при зміні рН приелектродного шару розчину внаслідок абсорбції CO_2 заснована дія інших сенсорів. Прикладом такого рішення є амперометричний сенсор [8], робочий електрод якого виконаний з оксиду срібла Ag_2O , нанесеного на струмопровідну основу з нікелевої сітки, й аналогічно виконаний допоміжний електрод. Величину рН розчину електроліту підібрано таким чином, щоб під дією CO_2 змі-

нювався тільки потенціал робочого електрода. Процеси, які перебігають при цьому на електроді, описуються загальним рівнянням



тобто поглинання іонів OH^- під дією CO_2 призводить до перебігу реакції, яка компенсує втрату іонів OH^- . При цьому на допоміжному електроді проходить реакція



і загальна для сенсора



Таким чином, робота цього сенсора супроводжується витратою срібла та його оксиду. При цьому у сенсорі витрачаються іони OH^- і накопичуються іони CO_3^{2-} . Як фонові електроліти для цього сенсора використовують розчини K_2CO_3 або ацетату калію. В останньому випадку до складу електродних мас додають гідроксиди кальцію або барію, які виступають у ролі поглиначів карбонат-іонів і буферуючих добавок, що компенсують зниження рН у допоміжному електроді. Для запобігання випаданню осадів карбонатів кальцію або барію на робочому електроді між сепаратором і робочим електродом встановлюють аніонообмінну мембрану. Цей сенсор генерує струмовий сигнал, пропорційний вмісту CO_2 у газовому середовищі. Нормування струмового сигналу досягається підбором каліброваних каналів, через які дифундує CO_2 . Однак під час роботи сенсора на робочому електроді накопичується тверда фаза Ag за реакцією (3), і такі перетворення в часі супроводжуються зростанням дифузійної перенапруги, що не дасть можливості використовувати цей пристрій як сенсор.

Отже, наявні в світі електрохімічні сенсори діоксиду вуглецю мають незадовільні характеристики і їх розроблення є актуальним завданням. У попередніх працях авторів статті показано, що матеріалом робочого електрода сенсора для визначення діоксиду вуглецю може бути пористий титан, активований діоксидом мангану, якому притаманна функція залежності потенціалу від рН середовища [9]. Вибір такого матеріалу зумовлений його низькою вартістю та широким застосуванням [10], а також здатністю до регенерації киснем повітря [11, 12].

Методика експерименту

Експериментальні зразки чутливих елементів сенсора CO_2 монтували в корпусах уніфікованої серії газових сенсорів, розробленої на кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ “КПІ”. Схему сенсора наведено на рис. 1. Чутливим елементом сенсора CO_2 є виконана пресуванням таблетка діаметром 18 і висотою 7–8 мм. Робочий (8) і допоміжний (10) електроди сенсора CO_2 являють собою пористі діоксидноманганові структури на титановій основі, які розділені полімерною діафрагмою з гідрофільними добавками (9). Чутливий елемент встановлювали у фіксуючі поліетиленові обойми (7, 11) зі струмопідводами із титану (13) і монтували в корпус (1). У дифузійному вікні (2) встановлено захисну металеву сітку (4) та діафрагму з пористого фторопласту (3), які захищають чутливий елемент від пилу й аерозолів. Також встановлюється фторопластовий диск (6) товщиною 1,5 мм із отвором (5) діаметром 0,3 мм, що виконує функцію каліброваного дифузійного опору. Кріплення чутливого елемента в корпусі проводиться за допомогою диска з діелектрика (12), герметизуючого гумового кільця (14), монтажної плати (15) і стопорного кільця (16). Струмопідводи з'єднані зі штекерами (17) на монтажній платі, до яких підключаються навантажувальний резистор (19) і мілівольтметр (18).

Робочий електрод сенсора CO_2 містить піролітичний діоксид мангану, а допоміжний – електролітичний (марки ЕДМ-2). Товщина робочого електрода становила 0,25 мм при масі

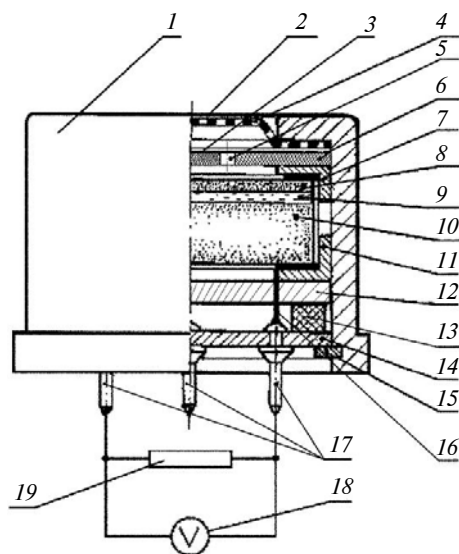


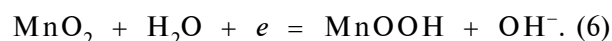
Рис. 1. Сенсор діоксиду вуглецю

0,15 г і пористості 30 %. Об'єм розчину електроліту та маса діоксиду мангану в допоміжному електроді значно вищі, ніж у робочому, що забезпечує малу поляризованість допоміжного електрода. Застосування на робочому та допоміжному електродах оксидів одного металу різної стехіометрії дає змогу зменшити час виходу сенсора на робочий режим після виготовлення і забезпечити низький фоновий струм та високу роздільну здатність. Як фоновий електроліт комірки використовували 9 моль/кг розчин фториду калію із рН 11–13, що не кристалізується в широких діапазонах температур і відносній вологості навколишнього повітря, і в якому можна очікувати високу розчинність утворених при розчиненні діоксиду вуглецю карбонат-іонів.

Метрологічні характеристики зразків сенсорів, такі як струмовий сигнал і час перехідних процесів (час встановлення 90 % від максимального струмового сигналу $\tau_{0,9}$), визначали під час випробування в середовищі діоксиду вуглецю. Дозування CO_2 здійснювали статичним методом з використанням балонних газових сумішей, вводячи заданий об'єм газу в скляний балон ємністю 20 дм³. Зміну струмових сигналів сенсорів у часі реєстрували двокоординатним потенціометром ПДА 1-01.

Результати експерименту

Потенціали робочого та допоміжного електродів комірки в лужному середовищі визначаються однією й тією ж електродною реакцією, яка в загальному вигляді може бути записана як

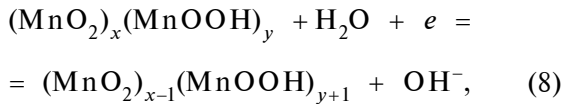


Унаслідок різниці рН електроліту та стехіометрії діоксиду мангану на робочому й допоміжному електродах при їхньому замиканні на навантажувальний резистор після виготовлення та просочення виникає ЕРС, під впливом якої через навантажувальний резистор протікає загасаючий у часі фоновий струм (I_ϕ) до встановлення на обох електродах потенціалу E :

$$E = E^0 - 0,059 \text{ рН}, \quad (7)$$

значення якого визначається рН розчину електроліту й величиною E^0 , що залежить від ступеня відновлення діоксиду мангану. При стабілізації I_ϕ відбувається вирівнювання стехіометричного складу оксидних матеріалів і активностей іонів OH^- в електродах. Реально в електро-

дах комірки міститься суміш оксидів MnO_2 та $MnOOH$, для області гомогенності якої реакцію (6) можна подати у такому вигляді:



тобто результатом реакції (8) є зміна стехіометрії діоксиду мангану MnO_x в діапазоні $x = 1,97-1,87$.

При надходженні на робочий електрод діоксиду вуглецю потенціал робочого електрода відповідно до реакції (6) зсувається в позитивну сторону й під впливом різниці потенціалів робочого $E_{роб.}$ та допоміжного $E_{доп.}$ електродів у зовнішньому колі сенсора виникає струм I , значення якого визначається рівнянням

$$I = \frac{E_{роб.} - E_{доп.}}{R_{вн} + R_{н.р}}, \quad (9)$$

де $R_{вн}$ – внутрішній опір електрохімічної комірки сенсора; $R_{н.р}$ – опір навантажувального резистора.

Вплив концентрації діоксиду вуглецю на струмовий сигнал сенсора, робочий електрод якого містить 30 мг MnO_2 , показано на рис. 2. Найменша визначувана об'ємна концентрація CO_2 становила 0,5 %, час перехідних процесів $\tau_{0,9}$ при цьому не перевищував 250 с. З підвищенням концентрації визначуваного газу в повітрі величина $\tau_{0,9}$ знижується.

Відповідно до рівняння дифузійної кінетики величина сигналу сенсора становить

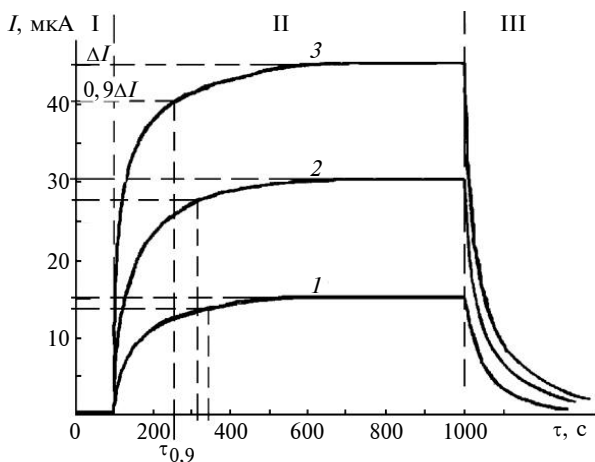


Рис. 2. Зміна струмового сигналу сенсора в часі при об'ємній концентрації діоксиду вуглецю в повітрі, %: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; I, III – повітря; II – повітря + CO_2

$$I = \frac{DS([CO_2] - [CO_2]^S)2F}{l}, \quad (10)$$

де $[CO_2]$ – концентрація CO_2 у повітрі навколишнього середовища; $[CO_2]^S$ – концентрація в поверхневому шарі плівки розчину на робочому електроді. Лінійність залежності струмового сигналу від парціального тиску діоксиду вуглецю буде дотримуватися в тому випадку, якщо $[CO_2] \gg [CO_2]^S$, тобто при абсорбції CO_2 розчином робочого електрода.

На швидкість абсорбції діоксиду вуглецю плівкою розчину електроліту значний вплив чинить величина рН розчину електроліту (рис. 3). Як видно, підвищення рН вихідного розчину дало можливість незначно збільшити швидкодію, однак, нормування вихідного сигналу при цьому знизилося у два рази, що зумовлено не тільки більшою буферною ємністю розчину із рН 12,6, але й значною величиною дифузійного потоку іонів OH^- з допоміжного електрода. Порівняння розрахункових й експериментальних даних залежності величини струмового сигналу сенсора від концентрації CO_2 у повітрі дає змогу припустити, що визначальною стадією є не доставка газового компонента до поверхні електрода, а його абсорбція плівкою розчину електроліту.

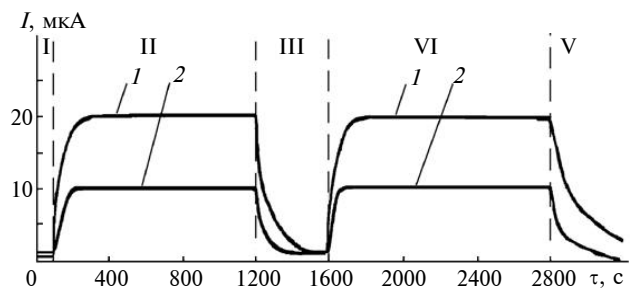


Рис. 3. Залежність струмових сигналів сенсоров від рН розчину: 1 – рН 11,2; 2 – рН 12,6; I, III, V – повітря; II, IV – повітря + 1 % об. CO_2

Згідно з рівнянням (10), величину потоку CO_2 , що надходить на робочий електрод, можна регулювати дифузійним опором у вигляді отворів різного діаметра (рис. 1, позн. 5), які виконані у фторопластовому диску (рис. 1, позн. 6). Результати випробувань сенсоров, змонтованих у корпусах з різними дифузійними опорами, наведено на рис. 4. Як видно, змінюючи параметри дифузійного опору, можна забезпечити необхідні величини струмових сигналів сенсоров для різних діапазонів концентрації діоксиду вуглецю.

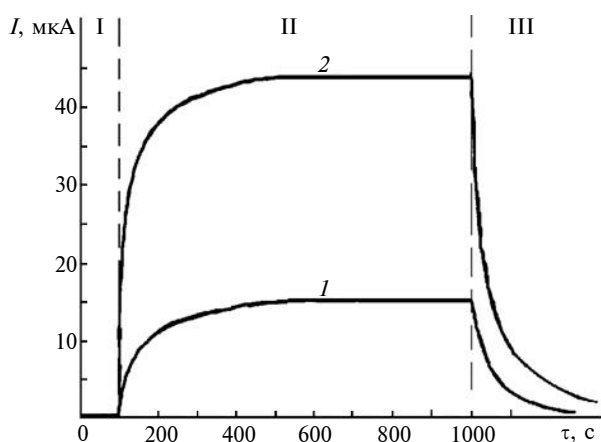


Рис. 4. Зміна струмового сигналу сенсора в часі при величині дифузійного опору: 1 – 1 отв. $\varnothing 0,3$ мм; 2 – 1 отв. $\varnothing 0,3$ мм + 1 отв. $\varnothing 0,4$ мм; I, III – повітря; II – повітря + 1 % об. CO_2

Як видно з (9), величину струмового сигналу сенсора визначає різниця потенціалів робочого й допоміжного електродів, а у випадку малополяризованого допоміжного – тільки зміна потенціалу робочого електрода. У свою чергу, потенціал робочого електрода залежить від поведінки діоксиду мангану в контактній парі з титаном у цьому розчині електроліту, що визначається закладкою MnO_2 (таблиця). При варіюванні закладки MnO_2 на робочому електроді від 100 до 300 мг/г Ті (маса каталітичного порошку на робочому електроді 0,15 г) нормування вихідного сигналу сенсора істотно не змінилося й становить приблизно 14 мкА/% CO_2 . Зменшення закладки MnO_2 до 25 мг/г Ті або збільшення до 400 мг/г Ті призвело до зниження нормування вихідних сигналів, що може пов'язуватись зі зменшенням активної поверхні електрода при низькій закладці MnO_2 [13] і його більшою катодною поляризацією з боку титанового підшару та збільшенням омичного опору робочого електрода при збільшенні закладки MnO_2 . Як видно, закладка MnO_2 200 мг/г Ті на робочому електроді є оптимальною.

Таблиця. Вплив закладки MnO_2 в робочому електроді на метрологічні характеристики сенсора в повітрі з об'ємним вмістом CO_2 1 %

| Закладка MnO_2 на робочому електроді, мг/г Ті | Нормування сигналу сенсора, мкА/% CO_2 | Час перехідних процесів, с |
|--|---|----------------------------|
| 25 | 8,0 | 920 |
| 100 | 14,0 | 490 |
| 200 | 15,0 | 250 |
| 300 | 13,0 | 350 |
| 400 | 12,0 | 420 |

З рівняння (9) також впливає, що вихідні характеристики сенсора гальванічного типу визначаються внутрішнім опором чутливого елемента сенсора й опором навантажувального резистора. Вплив цих параметрів на робочі характеристики сенсора показано на рис. 5 і 6. При збільшенні опору навантажувального резистора від 10 до 100 Ом і внутрішньому опорі сенсора $R_{\text{вн}} = 12$ Ом сумарний опір системи, як видно з рівняння (9), збільшився в п'ять разів. Це супроводжувалося зростанням $\tau_{0,9}$ від 180 до 320 с (рис. 6, крива 2).

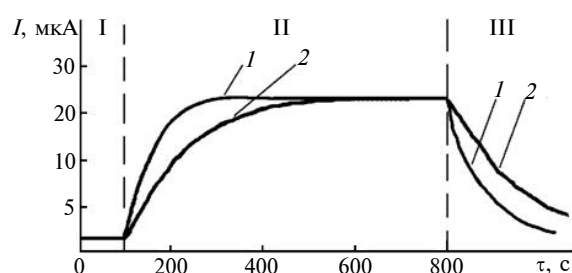


Рис. 5. Зміна струмового сигналу сенсора в часі залежно від опору навантажувального резистора, Ом: 1 – 10; 2 – 100; I, III – повітря; II – повітря + 1 % об. CO_2

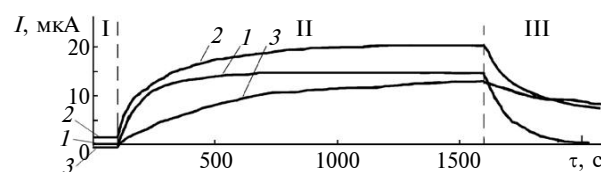


Рис. 6. Зміна струмового сигналу сенсора в часі залежно від опору його чутливого елемента, Ом: 1 – 13; 2 – 6; 3 – 99; I, III – повітря; II – повітря + 1 % об. CO_2

Пояснити таку зміну $\tau_{0,9}$ можна, використовуючи рівняння (9). Для появи на робочому електроді струму $I = 15$ мкА необхідно, щоб потенціал робочого електрода змістився на величину зсуву потенціалу, рівну добутку IR . При загальному опорі системи 22 і 112 Ом зсув потенціалу становитиме 0,33 та 1,68 мВ відповідно, що відповідає зміні рН розчину на робочому електроді на 0,0056 і 0,028 од. рН. Таким чином, при більшому опорі навантажувального резистора для забезпечення струму тієї ж величини необхідно досягти значно більшого зсуву потенціалу робочого електрода.

Внутрішній опір чутливого елемента сенсора варіювали при зміні співвідношення фторопласту та гідрофілізуючої добавки в сепараторі між робочим і допоміжним електродами. Зменшення опору сепаратора сприяло зростанню дифузійного потоку OH^- іонів з допоміжного електрода й полегшувало відведення іонів CO_3^{2-} , що накопичуються на робочому елект-

роді, забезпечуючи стабільніший сигнал, але зменшувало швидкодію (рис. 6, крива 2). Збільшення опору сепаратора призвело до додаткового падіння напруги, а отже, і до зменшення струмового сигналу сенсора (рис. 6, крива 3).

Лабораторні випробування сенсорів діоксиду вуглецю протягом 2,5 років виявили, що в межах встановленого робочого ресурсу (2–3 мА·год) не відбувається значної зміни їх метрологічних характеристик. Під час щоденних випробувань зниження струмових сигналів сенсорів протягом місяця не перевищувало 2–3%. Термін служби в лабораторних умовах становив три роки.

Створений сенсор діоксиду вуглецю знайшов практичне застосування в газоаналізаторах для вимірювання вмісту діоксиду вуглецю в повітрі робочої зони підземних споруд, підвалів, сховищ тощо.

Висновки

Встановлено, що стабільність у часі й відтворюваність показань розробленого сенсора ді-

оксиду вуглецю з діоксидномангановими газодифузійними електродами на титановій основі та його прийнятний робочий ресурс можна забезпечити при закладці MnO_2 у робочому електроді 200 мг/г Ti і стабілізації рН розчину електроліту на рівні 11,2–13. Розроблений сенсор CO_2 має високі чутливість, роздільну здатність, відтворюваність, достатньо малий час відгуку та задовільний термін служби. Істотними перевагами сенсора є його постійна готовність до роботи й відсутність у складі електрокаталізаторів з дорогоцінних металів. Розроблений сенсор CO_2 знайшов практичне застосування в газоаналітичному приладобудуванні, а саме при створенні портативних та стаціонарних газоаналізаторів CO_2 .

У подальшому передбачається виконання дослідних робіт, метою яких буде зменшення часу перехідних процесів до 60 с. Цього можна досягнути за рахунок детального дослідження нових матеріалів для конструкції сенсора, а також вдосконаленням складу електрохімічної системи.

1. *Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.*
2. *Заявка 10018784 Германия, МПК7 G 01 N 31/22. Verfahren für die Analysen von gasförmigen Inhaltsstoffen sowie Testkit insbesondere zur Durchführung dieses Verfahrens / Radmacher E., Möller K., Niendieck F., Macherey N.; GmbH & Co. Handelsges. – № 10018784.6; Заявл. 15.04.2000; Опубл. 31.10.2001.*
3. *Панченко Л.Н., Шелковская Н.А. Суммарное определение органических веществ в отработанном воздухе при производстве синтетических жирных кислот // Гигиена и санитария. – 1971. – № 1. – С. 77–79.*
4. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Бином, 2003. – 592 с.*
5. *Пат. 4376681 США, МКИЗ G 01 N 27/56; A 61 L 2/06. Method of measuring carbon dioxide in a liquid or gas / Inoue T.M., Ishikawa Y., Kaneko M.; Oriental Yeast Co. Ltd. – № 541082; Заявл. 21.07.1980; Опубл. 15.03.1983. НКИ U. S. C1. 204/Ш, 204/195P, 422/26.*
6. *Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Укше Е.А. и др. Определение углекислого газа в газовых средах // Метрология. – 1991. – № 6. – С. 38–45.*
7. *Fasching R., Kohl F., Urban G. A Miniaturized Amperometric CO_2 Sensor Based on Dissociation of Copper Complexes // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – 93, N 1-3. – P. 197–204.*
8. *Патент Великобритании 2075197, МКИ G 01 N 27/46. Electrochemical gas sensor / Tantram A.D.Sh., Hobbs B.S., Finbow J.R., Chan Y.S.; City Technology Ltd. – № 8111963; Заявл. 14.04.1981; Опубл. 11.11.1981.*
9. *Косогін О.В., Лінючева О.В., Чвірук В.П. Поляризаційні характеристики пористого діоксидноманганового електроду // I Міжнар. (III всеукр.) наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 23–25 квітня 2008 р.: Тези доп. – К., 2008. – С. 128.*
10. *Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.*
11. *Стасенко П.А., Дрибинский А.В., Тарасевич М.Р., Ефремов Б.Н. Регенерация оксидно-марганцевого катализатора, нанесенного на сажу, в щелочном растворе // Электрохимия. – 1988. – 24, № 4. – С. 568–569.*
12. *Иванова Н.Д., Данилов М.О., Болдырев Е.И., Вьюнова Н.В. Определение кислорода в газовых средах газодиффузионным электродом на основе диоксида марганца // Журн. аналитической химии. – 2004. – 59, № 10. – С. 1088–1090.*
13. *Калиновский Е.А., Шустов В.А., Чайковская В.М., Пруская О.Л. Стойкие аноды для ячеек матричного типа. III. Титан-диоксидномарганцевые аноды // Электрохимия. – 1976. – 12, № 10. – С. 1573–1576.*

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
3 березня 2011 року