

УДК 620.193

*А.И. Букет, О.В. Линючева, А.В. Блуденко, А.В. Нагорный*

## ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОБМЕНА ПО ВОДЕ НА ТОКООБРАЗУЮЩУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ГАЗОДИФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Исследован механизм и кинетика токообразующих процессов амперометрических сенсоров с газодиффузионными электродами и матричным электролитом на водной основе. Установлен механизм влияния нестационарного массообмена по воде на константу скорости токообразующего процесса – изменение площади токообразующей поверхности до 20% и более, вследствие изменения формы и перемещения мениска границы раздела газовой и жидкой фаз в порах электрода. Предложен способ снижения влияния изменения влажности на работоспособность амперометрического сенсора.

### *Введение*

Амперометрические газовые сенсоры унифицированной серии НТУУ «КПИ» являются электрохимическими системами открытого типа, которые находятся в непрерывном процессе массо- и энергообмена с окружающей средой как при эксплуатации, так и при хранении. При этом их технические характеристики воспроизводятся с заданной максимальной допустимой погрешностью. Важнейшей из них является номинальная статическая характеристика, описываемая в допустимом диапазоне измерений линейным уравнением

$$I = KC + I_{\phi}, \quad (1)$$

где  $I$  и  $I_{\phi}$  – токовый сигнал на концентрацию  $C$  определяемого вещества и фоновый ток сенсора в отсутствие определяемого вещества,  $K$  – коэффициент преобразования концентрации в ток, который можно считать константой скорости токообразующего процесса амперометрического сенсора.

Погрешность воспроизведения константы скорости  $K$  токообразующего процесса состоит из основной и дополнительных составляющих. Величины последних зависят от влияния индиви-

дуальных параметров анализируемой среды. Практика длительной эксплуатации амперометрических сенсоров унифицированной серии НТУУ «КПИ» показала, что вычленивать отдельные дополнительные составляющие в погрешности воспроизведения величины  $K$  очень сложно, поскольку комплекс взаимосвязей при влиянии различных параметров анализируемой среды на константы скоростей отдельных стадий токообразующего процесса в открытой многофазной системе требует тщательного пошагового анализа.

Первые шаги на этом пути состояли в переходе к рассмотрению константы скорости токообразующего процесса  $K$  в виде аддитивного сопротивления транспорту определяемого компонента из газовой фазы к поверхности электрода [1]. Дальнейшим развитием этого подхода стало определение приведенного диффузионного сопротивления сенсора  $R=1/K$  как суммы трех основных слагаемых [2], где впервые была выделена и определена составляющая сопротивления токообразующему процессу рабочего электрода  $R_e$

$$R = 1/K = R_g + R_d + R_e, \quad (2)$$

где  $R_g$  и  $R_d$  – сопротивления диффузии в газовой фазе за пределами сенсора и в его диффузионном

окне, соответственно, причем, последняя составляющая может состоять из нескольких компонент в зависимости от конструктивных особенностей сенсора [2, 3]. Ранее накопленный обширный статистический материал указывает на значительные флуктуации величины  $R_e$ , которая может изменяться на десятки процентов и даже возрастать в разы кажущимся случайным образом при естественных колебания температуры, влажности и содержания мешающих компонентов в анализируемом воздухе рабочей или жилой зоны, что не позволяет получить простую корреляцию с изменениями отдельных параметров анализируемой среды и уточнить соответствующие дополнительные погрешности амперометрических сенсоров. Это вынуждает повышать предел основной погрешности сенсоров, умышленно снижая их качество, что недопустимо.

#### Постановка задачи

Электрохимическая стадия токообразующего процесса подчиняется строгим количественным законам, определяющим ее скорость как функцию потенциала или поляризации рабочего электрода. При условии  $R \approx R_e$  поляризация рабочего электрода  $\Delta E$  связана линейным законом с плотностью тока  $i_s$  аналитического сигнала:

$$\Delta E = K_1 + K_2 \cdot \lg i_s, \quad (3)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – эмпирические константы. Предварительные исследования показали, что зависимость стационарного (бестокового) потенциала  $E_c$  рабочего электрода от логарифма концентрации  $C$  определяемого газа носит линейный характер:

$$E_c = K_3 + K_4 \cdot \lg C, \quad (4)$$

где  $K_3$  и  $K_4$  – константы линейной функции. Подобие уравнений (3–4) очевидно, но получить из их системы аналог уравнения (1) невозможно, ввиду несоразмерности величин – в режиме генерирования токового сигнала функция из уравнения (3) на порядки меньше смещения стационарного потенциала по уравнению (4) при той же концентрации определяемого компонента. Однако, при протекании тока аналитического сигнала по измерительной цепи, его величина должна подчиняться закону Ома:

$$I = \Delta E / (R_H + r), \quad (5)$$

где  $R_H$  и  $r$  – сопротивление внешней измерительной цепи (нагрузочное сопротивление) и внутреннее активное омическое сопротивление сенсора, соответственно. При токовых сигналах до 50 мкА и нагрузочном сопротивлении 100 Ом поляризация  $\Delta E$  составляет 5 мВ, что отвечает области правомерности понятия поляризационного сопротивления электрохимической реакции  $R_p$  [3].

Следовательно, плотность токового сигнала может быть описана уравнения (3) уравнением:

$$i_s = \Delta E / R_p, \text{ при } R \approx R_e, \Delta E < 10 \text{ мВ}, \quad (6)$$

а токовый сигнал  $I$ , согласно уравнений (3–6), должен определяться как:

$$I = C \cdot S / R_p, \quad (7)$$

где  $S$  – площадь токообразующей поверхности рабочего электрода, которая не тождественна и не эквивалентна ни его геометрической, ни истинной поверхности.

С целью определения факторов, влияющих на площадь токообразующей поверхности рабочего электрода, проведена классификация компонентов системы «сенсор – анализируемая среда», которые вовлечены в процесс массообмена (рис. 1). Анализ рис. 1 с учетом возможных концентраций упомянутых веществ для случая сенсоров токсичных газов (измерения на уровне предельно допустимой концентрации) позволяет утверждать, что определяющим для гомеостаза сенсора является массообмен по воде. Изменения активности воды в растворе электролита сопрягаются с соответствующим изменением его объема, что может влиять на степень заполнения пор электродов сенсора.



Рис. 1. Покомпонентная классификация массообменных процессов открытой электрохимической системы амперометрического сенсора

В стационарных условиях (после длительного гидростатирования) относительная влажность и соответствующая ей активность воды, а также объем электролита, не должны влиять на коэффициент  $K$  сенсора благодаря буферизирующим свойствам вспомогательного электрода. В нестационарных условиях (при подаче анализируемого газа с относительной влажностью отличной от равновесной к раствору электролита) локальный массообмен по воде в порах рабочего электрода обязан происходить быстрее, чем обмен между рабочим электродом и сепаратором, и далее со вспомогательным электродом. Это должно вызывать значительные изменения границы раздела газовой и жидкой фаз.

Таким образом, поскольку вода является участником токообразующих процессов, участвует в переносе компонентов электролита и в формировании границы раздела фаз, на которой проходят электрохимические процессы, а площадь этой границы определяет токообразующую поверхность, то необходимо установить влияние нестационарного массообмена по воде на величину  $S$  в уравнении (7).

**Методика эксперимента**

Исследования выполнялись на сенсорах унифицированной серии НТУУ «КПИ» [4] без диффузионной диафрагмы для приближения к условию  $R \approx R_c$  по уравнению (2). Дозирование газовой смеси осуществлялось динамическим способом с погрешностью не более 2% при использовании кулонометрического дозатора хлора и расходомеров переменного перепада давления с ограничителями расхода в виде маностатов. Влажность хлоровоздушной смеси задавалась барботажем через сатураторы с насыщенными растворами солей хлорида лития, нитрата магния и хлорида натрия. Аналогичные растворы применялись в гигростатах для продолжительной экспозиции испытуемых сенсоров с целью выравнивания активности воды по всей толщине электрохимических ячеек. Поляризационные исследования проводились с использованием комплекта из потенциостата ПИ-50 и программатора ПР-8 в с регистрацией данных через многоканальный потенциометр с 12 битным АЦП-преобразователем. Поляризация плоских компактных электродов проводилась в стандартной ячейке из комплектации потенциостата, а электрохимические ячейки сенсоров испытывались в газодиффузионном режиме на установке изображенной на рис. 2.

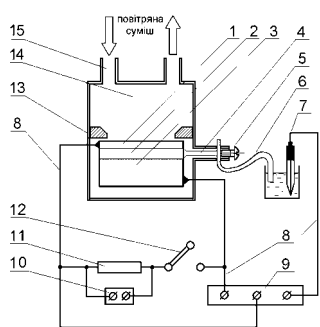


Рис. 2. Схема установки для исследования переходных процессов в сенсорах унифицированной серии НТУУ «КПИ» в газодиффузионном режиме:

- 1 – индикаторный электрод; 2 – гидрофильный сепаратор; 3 – вспомогательный электрод;
- 4 – гидрофильный ионный мостик; 5 – винт;
- 6 – гибкий ионный мостик; 7 – хлорсеребряный электрод сравнения; 8 – токоподводы; 9 – потенциостат;
- 10 – автоматический потенциометр; 11 – нагрузочный резистор; 12 – электрический ключ; 13 – корпус;
- 14 – газовая камера; 15 – штуцера ввода/вывода газовой смеси

**Результаты и их обсуждение**

Циклические вольтамперограммы, полученные для компактного и пористого титановых электродов (рис. 3), показали, что при равных потенциалах плотность тока на компактном титане значительно выше, чем на пористом. При этом по идентичности состава пористого и компактного титановых электродов и замедленности разряда протекающих электродных реакций можно утверждать об их электрохимическом подобии – т.е. для обоих электродов справедлива одна и та же функция  $E_i = f(|g_i|)$ . Следовательно, различие измеренных токов при равных потенциалах определяется только различием площади токообразующей поверхности электродов. Такое расхождение объясняется тем, что метод БЭТ, которым определялась истинная поверхность порошкового титана, дает завышенные результаты, поскольку не учитывает эффекты экранирования поверхности зерен в пористом электроде при его изготовлении прессованием, а также геометрию поверхности раздела фаз, но учитывает площадь поверхности в порах размером в десятки нм, которые практически не принимают участия в электрохимической реакции из-за особенностей свойств воды как отдельной фазы. Из рис. 3 можно сделать вывод, что токообразующая поверхность пористого титанового электрода на порядок меньше истинной площади для исходного порошкового материала, определяемой по методу БЭТ ( $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), и составляет порядка  $0,02 \text{ м}^2/\text{г}$ .

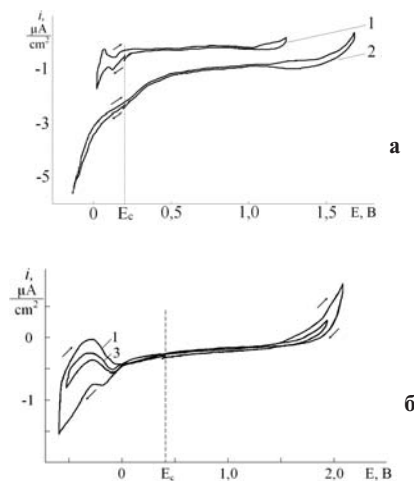


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы компактного (а) и пористого прессованного (б) титана в растворе 6м LiCl при pH=1: 1 - первый цикл; 2 - третий и последующие циклы. Скорость поляризации, В/с: 1, 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-4}$

Изучение кинетики восстановления хлора на пористом газодиффузионном электроде позволило установить омически-диффузионные ограничения для токообразующего процесса амперометрического сенсора хлора унифицированной серии

НТУУ «КПИ». На омическую составляющую этих ограничений указывают участки близкие к линейной зависимости токового сигнала от потенциала рабочего электрода (рис. 4). Следовательно, именно омические ограничения определяют распространение токообразующего процесса «вверх» по пленке электролита в газовой поре, как показано на рис. 5, и соответствующее увеличение площади поверхности  $S$ .

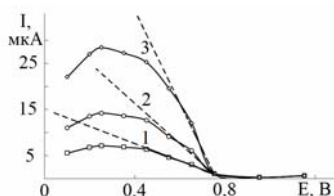


Рис. 4. Зависимость скорости катодного восстановления хлора от потенциала рабочего электрода сенсора унифицированной серии НТУУ «КПИ»: концентрация хлора в хлоровоздушной смеси, мг/м<sup>3</sup>: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20

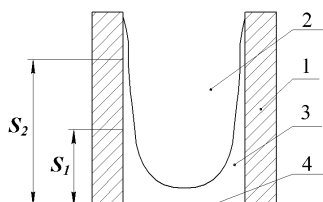


Рис. 5. Модель распространения токообразующего процесса в поре в зависимости от поляризации рабочего электрода при омических ограничениях: 1 – материал рабочего электрода; 2 – газовая пора; 3 – раствор электролита; 4 – граница раздела с сепаратором

Ограничение токообразующей поверхности зоной у мениска электролита обуславливает зависимость величины этой поверхности от формы и положения мениска в поре, что при заданном потенциале рабочего электрода не влияет на постоянство плотности тока электрохимических преобразований согласно уравнению (6), но, вероятно, способствует пропорциональному изменению величины токового сигнала согласно уравнению (7) при поляризации электрода.

Флуктуации формы и положения мениска электролита в поре связаны с изменениями объема электролита в рабочем газодиффузионном электроде, которые могут быть вызваны явлениями электроосмотической природы. К электроосмотическим процессам можно отнести так называемое анодное осушение капиллярно-пористой среды и нагнетание раствора в поры катода под действием электрического тока, возникающие вследствие различия чисел переноса и гидратации катионов и анионов [5]. Эти процессы являются нестационарными по определению. Также возможно изменение объема раствора вследствие абсорбции или испарения воды при изменениях относительной влажности анализируемой газовой смеси. Эти про-

цессы, наблюдаемые в течение до 12 ч, также являются нестационарными, поскольку абсорбция-десорбция воды на рабочем электроде происходит на порядки быстрее массобмена по воде с сепаратором и вспомогательным электродом, т.к. содержание паров воды в воздухе на порядки превосходит диапазон измерения токсичных газовых примесей для сенсоров с высокой чувствительностью.

Исследования влияния резкого изменения относительной влажности анализируемой газовой смеси на токовый сигнал проводились на сенсорах, которые выдерживались трое суток в гигростате при заданной влажности, после чего подавалась газовоздушная смесь с иной влажностью, как описано в методике. Результаты, приведенные на рис. 6, указывают на снижение влияния нестационарного массобмена по воде при увеличении исходной равновесной относительной влажности, т.е. по мере увеличения объема раствора электролита в порах. Максимальное искажение  $K$  может достигать 20% и более при условии, что общее сопротивление токообразующему процессу определяется в первую очередь величиной  $R_c$ . Это явление поясняет модель на рис. 7, из которой видно, что искажение формы мениска является основной причиной изменения токообразующей поверхности, причем эти искажения возможны только при «опускании» мениска на дно поры на гидрофильный сепаратор, разделяющий рабочий и вспомогательный электроды. При этом под поверхностью мениска рабочая поверхность  $S'$  ограничивается условиями доставки определяемого компонента в жидкой фазе. Установлено также, что возврат величины  $K$  к исходному значению (с погрешностью менее 2%) вследствие буферизирующего влияния капиллярно-пористого вспомогательного электрода происходит в течение 15 мин и может достигать величины двух часов, что связано с градиентом активности воды.

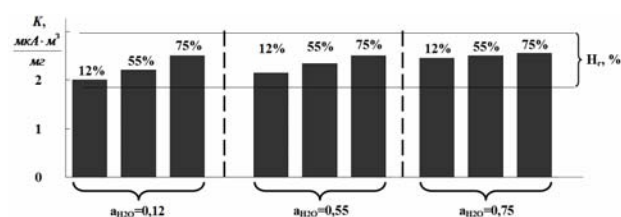


Рис. 6. Зависимость коэффициента преобразования от относительной влажности газовой смеси  $H_1$  после выдерживания сенсоров в гигростате

Подтверждение вышеизложенных данных было получено также проведением изменения заполнения пор раствором электролита при электроосмотических явлениях. Для этого рабочий электрод сенсора поляризовался токами 200 и 500 мА, у которого было предварительно доказано отсутствие устойчивых остаточных влияний на величину  $K$  и время переходных процессов. Результа-

ты, приведенные на рис. 8, и моделирование их причины на рис. 9, подтверждают, что любые перемещения мениска без искажения его формы не влияют на площадь токообразующей поверхности. Это утверждение согласуется с отсутствием изменений  $K$  выше ошибки эксперимента при катодной обработке, что может быть проиллюстрировано перемещениями мениска вследствие затопления пор подобно смене позиции 5 на позицию 6 рис. 7. Значительное анодное осушение рабочего электрода вследствие повышения силы анодного тока или длительности его воздействия вызывает уменьшение этой поверхности и коэффициента  $K$ , что иллюстрирует переход из позиции 1 в позиции 3 и 4 на рис. 9. При этом обнаружен эффект краткосрочного повышения  $K$  после кратковременной анодной поляризации (рис. 8) по причине особенностей вязкого течения жидкости в трубе (отток раствора распространяется от оси поры к ее стенке), вследствие чего происходит временное снижение омических ограничений

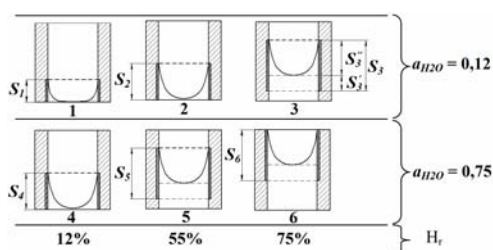


Рис. 7. Модель влияния изменения относительной влажности на площадь токообразующей поверхности в зоне мениска электролита в поре рабочего электрода

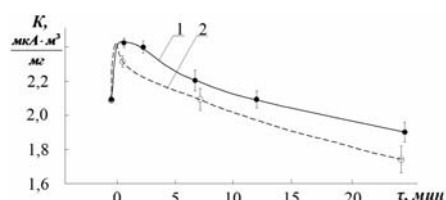


Рис. 8. Влияние длительности электроосмотической обработки постоянным анодным током на коэффициент преобразования сенсора хлора унифицированной серии НТУУ «КПИ». Сила тока, мкА: 1 – 200; 2 – 500. Дополнительное условие –  $R=R_c$  по уравнению (2)

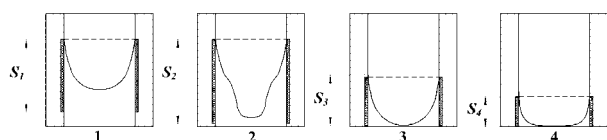


Рис. 9. Моделирование изменений мениска раствора электролита и площади токообразующей поверхности в поре рабочего электрода сенсора хлора при анодной электроосмотической обработке. Интенсивность обработки 12 мин током 200 мкА или 7 мин током 500 мкА (см. точки данных рис. 8): 1 – исходное состояние или; 2 – 1 мин; 3,4 – более 7–12 мин

по пленке электролита и расширение токообразующей поверхности (поз. 2, рис. 9) при постоянном потенциале, которое вызывает повышение токового сигнала эквивалентное преодолению постоянных омических ограничений усилением катодной поляризации подобно рис. 5.

### Выводы

Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что для открытых электрохимических систем типа амперометрического сенсора с газодиффузионными электродами и матричным электролитом на водной основе вклад электрохимической стадии токообразующего процесса в величину коэффициента преобразования сенсора в значительной степени определяется нестационарными процессами массообмена по воде с окружающей (анализируемой) средой.

Доказано, что механизм влияния перепадов влажности на константу скорости электродной реакции в таких сенсорах осуществляется через изменение площади токообразующей поверхности вследствие изменения формы и перемещения мениска границы раздела газовой и жидкой фаз в поре газодиффузионного рабочего электрода.

Установлено, что нестационарный массообмен по воде между амперометрическим сенсором и анализируемой средой способен вызвать дополнительную погрешность воспроизведения коэффициента преобразования до 20% и более, от нескольких минут до двух часов.

Показано, что предварительное гидростатирование сенсоров при влажности, обеспечивающей половинное заполнение пор раствором электролита, позволяет снизить дополнительную погрешность от влияния влажности до 5% и менее.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Study of the factors affecting mass transport in electrochemical gas sensors / M.L. Hitchman M.L., Cade N.J., Gibbs T.K., Hedley N.J.M. // *Analyst.* – 1997. – Vol.122. – 1744. – P.1411-1416.
2. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах / В.П. Чвирук, О.В. Линючева, В.О. Недашковский, А.И. Букет // *Электрохимия.* – 2006. – № 1. – С.80-90.
3. Антропов Л.И. Герасименко Ю.С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления // *Защита металлов.* – 1966. – Т.2 – С.115-121.
4. *Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища* / Чвирук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Букет О.И., Заверач Є.М. / *Вопр. химии и хим. технологии.* – 1999. – № 1. – С.359-361.
5. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.

Поступила в редакцию 5.07.2013