

ДЕГРАДАЦІЯ, МЕТРОЛОГІЯ І СЕРТИФІКАЦІЯ СЕНСОРІВ
SENSOR'S DEGRADATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

УДК 681.586

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОРРОЗИИ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

О.В. Линючева, А.И. Букет, А.В. Блуденко, А.Н. Ващенко

*Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”,
Украина, 03056, г. Киев – 56, пр. Победы, 37, корп. 4, тел. 406-82-06
o_lin@xtf.kpi.ua, buket@xtf.kpi.ua, a.bludenko@kpi.ua, o.vashchenko@kpi.ua*

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОРРОЗИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АМПЕРОМЕТРИ-
ЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

О.В. Линючева, А.И. Букет, А.В. Блуденко, А.Н. Ващенко

Аннотация. Нижний предел измерений – важная техническая характеристика сенсора, которая в значительной мере определяется его фоновым током. Работа посвящена исследованию процессов, определяющих фоновый ток амперометрических сенсоров на примере сенсора хлора унифицированной серии НТУУ «КПИ».

Установлено, что фоновый ток амперометрического сенсора хлора имеет электрохимическую природу и является суммой катодных токов восстановления атмосферного кислорода и/или воды и анодных токов окисления титана и его нестехиометрического диоксида. Т.е. процессом, определяющим природу фоновых токов амперометрических сенсоров унифицированной серии НТУУ «КПИ» является коррозия титана со скоростью порядка 10^{-9} А/см².

Фоновый ток амперометрического сенсора после изменения условий окружающей среды состоит из стационарной и нестационарной составляющих, причем последняя может значительно превышать первую и казаться постоянной на протяжении времени, необходимого для проведения многих измерений.

Изменение относительной влажности приводит к реакции, обусловленной электрохимической природой фонового тока: при повышении влажности – к анодному скачку фонового тока, а при снижении влажности – к катодному скачку.

Ключевые слова: нижний предел измерений, амперометрический сенсор, относительная влажность, титан, коррозия, нестехиометрический оксид, массообмен

PREDICTION OF CORROSION INFLUENCE ON AMPEROMETRIC SENSORS CHARACTERISTICS

O. V. Linyucheva, A. I. Buket, A. V. Bludenko, A. N. Vashchenko

Abstract. The lower limit of measurement is an important technical characteristic of the sensor, which is largely determined by its background current. This work is devoted to the study of the processes that determine the background current of amperometric sensors for example, chlorine sensor unified series of NTUU “KPI”.

Found that the background current of chlorine amperometric sensor has an electrochemical nature and is the sum of the cathode current of atmospheric oxygen reduction and the anodic current of oxidation of titanium and its nonstoichiometric dioxide. That is, the process that determines the nature of the background currents of amperometric sensors unified series of NTU “KPI” is the corrosion of titanium at a rate of about 10^{-9} A/cm².

Amperometric sensor’s background current after changes in environmental conditions consist of stationary and transient components, the latter can greatly exceed the first and seems constant throughout the time required for many measurements.

Changing the relative humidity leads to a reaction caused by the electrochemical nature of the background current: with increasing of humidity - to the anodic surge of background current, while reducing the humidity - to the cathodic surge.

Keywords: lower limit of measurement, amperometric sensor, relative humidity, titanium, corrosion, nonstoichiometric oxide, mass transfer

ПРОГНОЗУВАННЯ ВПЛИВУ КОРОЗІЇ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРИВ.

О.В. Лінючева, О.І. Букет, А.В. Блуденко, О.М. Ващенко

Анотація. Нижня межа вимірювань – важлива технічна характеристика сенсора, яка значною мірою визначається його фоновим струмом. Робота присвячена дослідженню процесів, що визначають фоновий струм амперометричних сенсорів на прикладі сенсора хлору уніфікованої серії НТУУ «КПІ».

Встановлено, що фоновий струм амперометричного сенсора хлору має електрохімічну природу і є сумою катодних струмів відновлення атмосферного кисню і анодних струмів окиснення титану та його нестехіометричного діоксиду. Тобто процесом, що визначає природу фонових струмів амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ «КПІ» є корозія титану зі швидкістю близько 10^{-9} А/см².

Фоновий струм амперометричного сенсора після зміни умов навколишнього середовища складається з стаціонарної та нестаціонарної складових, причому остання може значно перевищувати першу і здаватися постійною протягом часу, необхідного для проведення багатьох вимірювань.

Зміна відносної вологості призводить до реакції, обумовленої електрохімічною природою фонового струму: при підвищенні вологості - до анодному стрибку фонового струму, а при зниженні вологості - до катодного стрибка.

Ключові слова: нижня межа вимірювань, амперометричний сенсор, відносна вологість, титан, корозія, нестехіометричний оксид, масообмін

Введение

Амперометрические газовые сенсоры отличаются линейной зависимостью токового сигнала I , мкА от концентрации определяемого вещества [1]

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

где K – коэффициент преобразования, мкАмг⁻¹м³; C – концентрация определяемого газа, мг м⁻³; I_{ϕ} – фоновый ток сенсора, мкА.

Величины K и I_{ϕ} определяют важную техни-

ческую характеристику сенсора – нижний предел измерений согласно уравнению

$$C_{н} = \frac{I_{\phi}}{\gamma K} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где γ – основная допустимая погрешность измерений, % [2].

До сегодняшнего дня наибольшее внимание уделялось анализу коэффициента преобразования

амперометрических сенсоров [3,4], тогда как проблема природы фоновых токов практически не затрагивалась разработчиками электрохимических систем.

Для установления нижнего предела измерений сенсора необходимо обоснованное определение значения фонового тока, которое не может базироваться на эмпирических данных, поскольку прогнозирование величины I_ϕ невозможно без выявления механизма и кинетики, образующих его процессов.

Теоретическая часть

Двухэлектродный амперометрический сенсор основан на электрохимической системе, состоящей из индикаторного и вспомогательного электродов, разделенных сепаратором. При замыкании электродов, возникает электрический ток вследствие протекания электродных реакций на границе раздела электрод–электролит. Фоновый ток имеет электрохимическую природу и определяется скоростью соответствующих токообразующих электродных процессов, которые подчиняются законам электрохимической кинетики. У сенсора со стабильными характеристиками состав электрохимической системы на протяжении периода эксплуатации остается неизменным, т.е. фоновый ток определяется одними и теми же электрохимическими реакциями.

При постоянном потенциале электрода, на нем протекают все термодинамически возможные в заданных условиях процессы. Перечень электродных реакций будет определяться составом электрохимической системы, а направление их протекания – разницей равновесных потенциалов этих реакций и потенциала рабочего электрода под током, который задается либо от вспомогательного электрода при «коротком» замыкании, либо от внешнего поляризирующего устройства. Таким образом, фоновый ток является алгебраической суммой всех анодных I_i^A и катодных I_j^K токов, протекающих в цепи между рабочим и вспомогательным электродами

$$I_\phi = \sum_{i=1}^n I_i^A + \sum_{j=1}^m I_j^K,$$

где значения I_i^A и I_j^K определяются индивидуальным механизмом и кинетикой соответствующих токообразующих реакций.

Для сенсоров унифицированной серии НТУУ

«КПИ» величины фоновых токов имеют порядок $I_\phi \approx 0,05$ мкА. При сопротивлении измерительной системы (R) около 100 Ом, падение напряжения и поляризация рабочего электрода по отношению к малополяризуемому вспомогательному электроду составляет

$$\Delta E = IR \leq 0,5 \text{ мкВ}$$

и лежит в области действия поляризационного сопротивления [5]. Это позволяет утверждать, что механизм и кинетика процессов, определяющих величину фонового тока остаются неизменными.

Таким образом, фоновый ток является результатом протекания определенного перечня электродных реакций, для которых возможно не только установление механизма и кинетики, но и описание последней линейными уравнениями для стационарных условий.

Так как сенсоры являются электрохимическими системами открытого типа, то при изменении условий эксплуатации наблюдаются переходные процессы и явления, которые принципиально не могут быть описаны линейными уравнениями, имеется лишь возможность описать их с помощью систем критериальных уравнений, справедливых в ограниченной области условий.

Методика экспериментов

Исследовалось электрохимическое поведение, погруженных в раствор электродов в виде пластины из титана марки ВТ1 и пористых дисков, спрессованных из титана марки ПТЭС. Удельная площадь поверхности последнего, измеренная методом БЭТ составляла 0,2 м²/г. Исследования проводились, используя трехэлектродную схему подключения. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовался малополяризуемый хлорсеребряный электрод.

Влияние изменения относительной влажности (H_r) на фоновый ток изучалось на примере газодиффузионных титановых электродов, выполняющих функцию рабочего электрода двухэлектродной электрохимической ячейки гальванического типа 1 (рис.1), с матричным электролитом на основе хлоридов щелочных металлов при рН 2 и с малополяризуемым вспомогательным хлорсеребряным электродом. Схема установки изображена на рис.1. Воздух с помощью компрессора 2 подавался в абсорбер 3 или 4, где контактируя с насыщенным раствором соли устанавливалось определенное значение

относительной влажности. В абсорберы 3 и 4 из баков 5 с помощью насосов 6 подавались разные насыщенные растворы из следующего перечня: $\text{MgCl}_2 - H_r=33\%$, $\text{MgNO}_3 - H_r=55\%$, $\text{NaCl} - H_r=75\%$ [6]. Далее, через аэрозольный фильтр 7, воздух направлялся в адаптер электрохимической ячейки сенсора 1, которая находилась в боксе 8, и сбрасывался в атмосферу через гидрозатвор 9. Измерение токовых сигналов сенсора 1 производилось регистратором 10. Изменение относительной влажности газа осуществлялось с помощью трехходового крана 11.

Результаты и их обсуждение

Циклические вольтамперограммы, полученные для компактного и пористого титановых электродов, показали их подобие. Однако, при равных потенциалах плотность тока на компактном титане значительно выше, чем на пористом. 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. При этом по идентичности состава пористого и компактного титановых электродов и замедленности разряда протекающих электродных реакций можно утверждать электрохимическое их подобие – т.е. для обоих электродов справедлива функция $\lg i = f(E)$. Следовательно, различие

измеренных токов при равных потенциалах определяется только различием площади токообразующей поверхности электродов. Тогда расчет эффективной токообразующей поверхности возможен по уравнению

$$\frac{I_{\text{комп}}}{S_{\text{комп}}} = \frac{I_{\text{пор}}}{S_{\text{пор}}}, \quad (3)$$

где $I_{\text{комп}}$, $I_{\text{пор}}$ – измеренные величины силы тока на компактном и пористом электродах соответственно, мкА; $S_{\text{комп}}$, $S_{\text{пор}}$ – соответствующие эффективные площади токообразующих поверхностей, см^2 .

Обработка массива экспериментальных данных с учетом эффективной токообразующей поверхности показала, что токи стационарной коррозии на пористом титановом электроде в диапазоне рабочих потенциалов сенсора имеют порядок 10^{-9} А/см^2 .

Изменение параметров окружающей среды влечет за собой изменение фонового тока, определяющегося электрохимическими реакциями, в которых вода является либо прямым участником, либо формирует гидратные оболочки и изменяет активность растворенных веществ. Поэтому влияние влажности анализируемой газовой смеси на фоновый ток должно осуществляться через электрохимические реакции и массообменные переходные процессы, направление протекания которых подчиняется принципу Ле-Шателье.

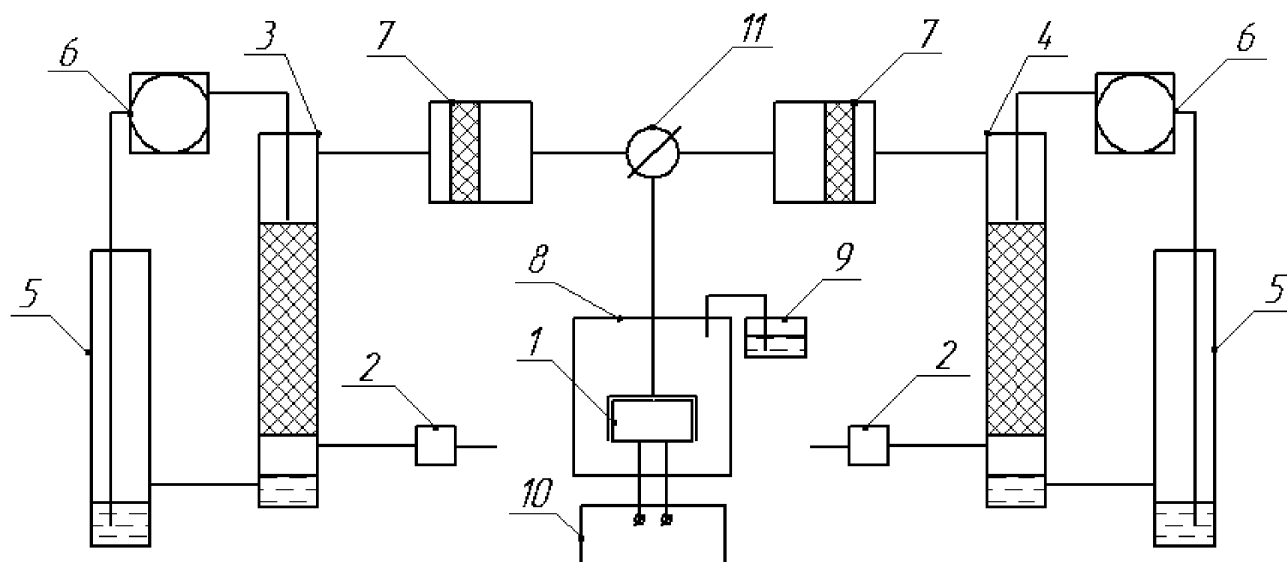


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения влияния влажности на фоновые токи амперометрических сенсоров, 1 – двухэлектродная электрохимическая ячейка сенсора в адаптере, 2 – компрессор, 3, 4 – абсорбер, 5 – бак с насыщенным раствором соли, 6 – насос, 7 – аэрозольный фильтр, 8 – бокс, 9 – гидрозатвор, 10 – регистратор токового сигнала, 11 – трехходовой кран.

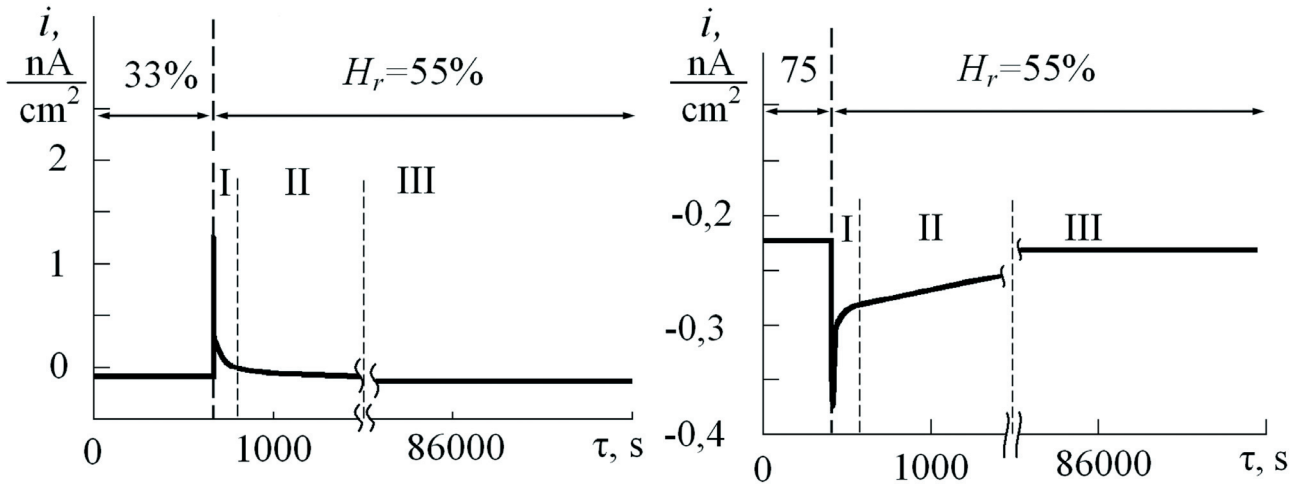


Рис. 2. Переходные характеристики фонового тока газодиффузионного титанового электрода сенсора при увеличении (а) и уменьшении (б) относительной влажности воздуха: 33, 55, 75 – значения соответствующие относительной влажности воздуха, %. Раствор 6м LiCl с рН2.

Изучая влияние изменения относительной влажности на переходную характеристику установления фонового тока сенсора (рис. 2), в первую очередь отметили четкую воспроизводимость зависимости знака скачка фонового тока от направления изменения относительной влажности: резкое увеличение влажности всегда приводит к анодному (рис. 2 а), а уменьшение – к катодному (рис. 2 б) скачку фонового тока. Величина скачка на участках I во всех исследованиях, подобных рис. 2, всегда росла с увеличением перепада относительной влажности.

Поскольку все физико-химические процессы подчиняются принципу Ле-Шателье, то из рис. 2 следует, что анодные реакции способствуют ускорению электрохимического превращения воды на рабочем электроде и/или ускорению ее транспорта вглубь электролита, а катодные, наоборот, – электрохимическому образованию воды в рабочем электроде и ускорению ее доставки к электроду из глубины электролита. Это согласуется с современным представлением об электроосмотическом перемещении воды вследствие большей гидратации катионов по сравнению с анионами [7]: анодные реакции способствуют электроосмотическому осушению приэлектродного пространства в капиллярно-пористых проводниках второго рода (каковым является матричный электролит сенсора 1 на рис. 1), а катодные – увлажнению.

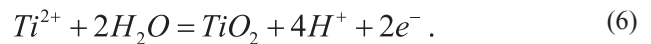
Собственно перечень электродных реакций, протекание которых возможно на газодиффузионном титановом рабочем электроде в кислом водном растворе хлоридов щелочных металлов

определялся, как описано выше, включая направление их протекания [8]:

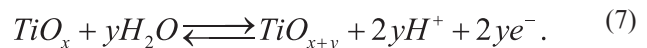
– катодные



– анодные, определяющие коррозию титана



Также необходимо учитывать реакции окисления и восстановления без изменения фазового состава, но с изменением стехиометрии оксидной пленки на титане



Из уравнений (4)-(7) видно, что вода действительно расходуется в анодных реакциях и образуется в катодных. Кроме того, участие катионов также указывает на электроосмотическое увлажняющее действие катодных реакций и осушающее анодных.

Подтверждение вышеприведенных рассуждений получено из анализа хода кривых рис. 2 на участках II и III, из которых видно, что анодный фоновый ток практически устанавливается на участке II, тогда как катодный на том же участке снижается заметно медленнее, сохраняя длительное время величину, существенно превышающую значение на участке III, устанавливающееся через

сутки. Экспериментально показано, что такое поведение фонового тока хорошо воспроизводится: после анодного скачка на возрастание влажности фоновый ток практически устанавливается за четверть часа, а после катодного на снижение влажности – в течение суток и более. Это соответствует известным вентильным свойствам пленки TiO_2 [9], изменение стехиометрии которой вследствие протекания реакции (7) в анодном направлении вызывает резкое падение электропроводности. Поэтому повышение влажности анализируемого газа и активности воды в электролите рабочего электрода, стимулирующее анодные реакции, сопровождается быстрым затуханием анодного фонового тока из-за запирающего барьерного слоя TiO_2 , после чего транспорт воды вглубь матричного электролита осуществляется преимущественно диффузией. Напротив, снижение влажности сопровождается ускорением реакций в катодном направлении, которые легко протекают на титане, обеспечивая подвод воды из матричного электролита в рабочий электрод, и обуславливая длительное затухание фонового тока.

Таким образом, катодный фоновый ток после снижения относительной влажности может быть ошибочно принят за стационарный, поскольку сохраняется неизменным в течение времени, необходимого для десятков измерений. Следовательно, рассматривая фоновый ток в уравнении (2) необходимо выделять в его величине как стационарную, так и нестационарную составляющую, причем, последняя заметно превышает первую и значительно влияет на результат расчетов по уравнению (2).

Выводы

Установлено, что фоновый ток амперометрического сенсора имеет электрохимическую природу и является суммой катодных токов восстановления атмосферного кислорода и анодных токов окисления титана и его нестехиометрического диоксида. Т.е. процессом, определяющим природу фонового тока амперометрических сенсоров унифицированной серии НТУУ «КПИ», является коррозия титана со скоростью порядка 10^{-9} А/см².

Изменение относительной влажности всегда приводит к однообразной реакции амперометрического сенсора, обусловленной электрохимической природой фонового тока: повышение влажности – к анодному скачку фонового тока, а снижение влажности – к катодному скачку.

Фоновый ток амперометрического сенсора после изменения условий окружающей среды содержит стационарную и нестационарную составляющую, причем последняя может значительно превышать первую и казаться постоянной на протяжении времени, необходимого для проведения многих десятков измерений. В случае сенсоров с газодиффузионными электродами на основе пористого титана это характерно для фонового тока катодной направленности после снижения относительной влажности анализируемой газовой смеси.

Литература

1. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – К.: Академперіодика, 2007. – 323с.
2. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. Отд-ние, 1991. – 304 с.
3. Hitchman M.L., Cade N.J., Gibbs T.K., Hedley N.J.M. Study of the factors affecting mass transport in electrochemical gas sensors // *Analyst.* - 1997. - V.122. - P.1411-1416.
4. Чвирук В.П., Линючева О.В., Недашковский В.О., Букет А.И. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах // *Электрохимия.* – 2006. – №1. – С. 80–90.
5. Yu. S. Herasymenko and H. S. Vasyl'ev A two-step method for the evaluation of corrosion rate in metals // *MATERIALS SCIENCE.* – 2009. – № 6– P. 899-904.
6. Справочник химика. - Т.1. - М.-Л.: Химия, 1964. – 1072 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* – М.:Химия, КолосС, 2008. – 672 с.
8. Справочник химика. - Т.3. - М.-Л.: Химия, 1964. – 705 с.
9. Руднев, В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // *Защита металлов.* - 2008. - Т. 44, № 3. - С. 283-292.