

РОЗДІЛ ПРИСВЯЧЕНО 100-РІЧЧЮ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ ПРОФЕСОРА Л.І. АНТРОПОВА



**Лев Іванович Антропов –
учений, педагог, організатор науки**

30 вересня 2013 р. учні та послідовники вшанували пам'ять видатного вченого-електрохіміка, член-кореспондента АН УРСР, заслуженого діяча науки УРСР, доктора хімічних наук, професора Льва Івановича Антропова з нагоди 100-річчя від дня його народження.

Л.І. Антропов закінчив Уральський індустріальний інститут (м. Єкатеринбург) у 1936 р. У 1939 р. захистив кандидатську дисертацію, в 1945 р. – докторську. Завідував кафедрами технології електрохімічних виробництв Новочеркаського і Єреванського політехнічних інститутів (1940–1948 рр.). Працював експертом ЮНЕСКО в Індії, де організував у Бомбейському технологічному інституті кафедру електрохімії (1957–1960 рр.). З 1960 по 1986 рр. учений завідував кафедрою технології електрохімічних виробництв (ТЕХВ) Київського політехнічного інституту, з 1986 р. і до кінця життя (1994 р.) працював професором-консультантом і науковим керівником проблемної науково-дослідної лабораторії кафедри ТЕХВ.

Л.І. Антропов є автором фундаментальних розробок, що стосуються вирішення загальних проблем кінетики електродних процесів, питань будови подвійного електричного шару, теорії електросинтезу органічних сполук і електрокаталізу, корозії та захисту металів. З ім'ям Л.І. Антропова і його науковою школою пов'язана поява нових напрямів розвитку електрохімії, ефективних засобів антикорозійного захисту металів, нових прогресивних технологій, електрохімічних приладів і пристроїв.

Блискучий лектор і талановитий педагог, Л.І. Антропов зіграв величезну роль у підготовці висококваліфікованих інженерів-електрохіміків і науковців вищої кваліфікації. Серед його учнів 2 академіки і 2 член-кореспонденти АН СРСР, 10 докторів і понад 50 кандидатів наук. Керував координацією робіт з питань теорії дії інгібіторів кислотної корозії металів, багато років був членом бюро науково-технічних рад СРСР і УРСР із захисту металів від корозії та головою однієї з їх секцій, членом редколегій журналів "Corrosion Science", "Електрохімія", "Защита металлов", членом наукової ради з електрохімії АН СРСР і низки спеціалізованих рад. Автор понад 500 наукових праць. Його підручник "Теоретична електрохімія" видавався російською, англійською, французькою, угорською, українською та китайською мовами і сьогодні є головною книгою електрохіміків. Нагороджений орденами "Знак пошани" та Трудового Червоного Прапора.

Праці Л.І. Антропова та його учнів, широко відомі в Україні та за її межами, отримали високу міжнародну оцінку. Світова електрохімічна громадськість віднесла Л.І. Антропова до числа 12-ти вчених, які заклали фундамент сучасної світової електрохімії, а створену ним київську наукову школу – до числа провідних електрохімічних шкіл світу.

Яскрава особистість Льва Івановича Антропова назавжди залишиться взірцем справжнього Інтелігента, Вченого і Педагога.

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 541.138.2

О.І. Букет, О.В. Лінючева, А.В. Блуденко, О.В. Нагорний, О.Г. Лінючев

ВПЛИВ ЕЛЕКТРООСМОТИЧНИХ ЯВИЩ НА ЧАС ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ У АМПЕРОМЕТРИЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

The work is dedicated to the 100th anniversary of the birth of great scientist-electrochemist, corresponding member of USSR SA L.I. Antropov and continues series of studies of transients processes in amperometric sensors. Reasons of differences in the duration of transient processes in the measurements, differentiated break from several minutes to several hours, allowing time for the values of the output current signal by 10 and 50 % of its stationary value to estimate the expected value of reliable sensor signal prior to its stabilization were revealed. It was shown that the course of the electrode reaction causes a temporary increase in current-generating surface of the working electrode sensor, which leveled in a few minutes after stop the flow of detectable component in the sample gas mixture. The reason for this phenomenon is the osmotic accumulation of water in the current-generating reaction area due to absorption of vapor from the air and from the depth of diffusion of the electrolyte solution, which thickens the solution film and distorts the shape of the meniscus. During the existence of the meniscus, which shape is distorted by the previous generation current signal, transition time is reduced due to faster charging of working electrode polarization capacitance by greater than the current signal.

Вступ

Робота присвячується 100-річчю з дня народження видатного вченого-електрохіміка, член-кореспондента АН УРСР Л.І. Антропова, завідувача кафедри технології електрохімічних виробництв (ТЕХВ) з 1960 по 1986 р., який був родоначальником електрохімічної наукової школи в Київському політехнічному інституті — у 1962 році заснував при кафедрі ТЕХВ науководослідну проблемну лабораторію електрохімічної кінетики. Співробітники кафедри ТЕХВ займалися прикладними задачами зі створення спеціалізованих електрохімічних пристроїв військового і цивільного призначення протягом кількох десятиліть. Під керівництвом Л.І. Антропова було підготовлено багато видатних науковців й започатковано кілька напрямів розвитку технічної електрохімії. Учень Л.І. Антропова професор В.П. Чвірук уперше на теренах СРСР започаткував новий розділ технічної електрохімії, а саме електрохімічні сенсори для моніторингу повітряного середовища. Роботи з упровадження ідей Л.І. Антропова і В.П. Чвірука та їх подальшого розвитку продовжуються й сьогодні.

Розробка нових амперометричних сенсорів часто зумовлюється не лише потребою в розширенні номенклатури визначуваних компонентів газових сумішей, але й потребою змінити діапазон вимірювання або зменшити тривалість одержання достовірного сигналу. З низки причин, які розглядалися раніше [1], зниження тривалості перехідних процесів у сенсорах уніфікованої серії НТУУ “КПІ” вимагає або роз-

роблення нової електрохімічної системи, або застосування додаткових пристроїв [2], що часто не є доцільним як з технічних, так і з економічних міркувань. Тому постає питання про оцінювання очікуваного значення достовірного сигналу сенсора ще до його стабілізації за значеннями параметрів τ_{10} і τ_{50} — тривалостей виходу на 10 і 50 % від стаціонарного струмового сигналу.

Роботи з дослідження перехідних процесів у амперометричних сенсорах на основі твердих електролітів, які ведуться на кафедрі ТЕХВ НТУУ “КПІ” з середини 90-х років [3], були започатковані проф. В.П. Чвіруком й дали змогу виявити фактори, що визначають основну складову перехідного процесу на робочих газодифузійних електродах сенсорів — нестационарну адсорбцію аналізованого компонента в порах електрода й конструктивних елементах, ускладнену необоротними електрохімічними реакціями. Кількісне дослідження цих процесів показало, що відтворюваність величини тривалості перехідних процесів недостатня для прогнозування значення достовірного сигналу до досягнення ним більшої частини своєї стаціонарної величини. Детальніші дослідження впливу оборотної та необоротної адсорбції визначуваного компонента й уточнення механізму втрат визначуваного компонента на робочому електроді в нестационарному режимі [1] навели на думку про важливість врахування нестационарної поведінки електрохімічної системи сенсора в цілому [4]. При цьому накопичений експериментальний матеріал дав можливість помітити, що хаотичні зміни похибки відтворення тривалості

перехідних процесів, які заважають прогнозувати значення струмового сигналу до встановлення стаціонарного стану, насправді підлягають деякій закономірності, що виступає функцією тривалості перебування сенсора в атмосфері без визначуваного компонента. Причому виявлена поведінка функції τ_{90} не пояснюється повною мірою адсорбційними процесами, дослідженими раніше [1, 3].

Постановка задачі

Метою роботи є визначення природи перехідних процесів, що в разі змінюють час встановлення достовірного сигналу залежно від тривалості перебування амперометричного сенсора в атмосфері без визначуваного компонента, тобто за умов, коли струмове навантаження на електродах сенсора не переважає величини фоновому струму.

Методика експерименту

Методика досліджень та особливості конструкції амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ "КПІ" детально викладені в попередніх працях, спрямованих на дослідження перехідних процесів у амперометричних сенсорах для моніторингу повітряного середовища [1, 2].

Результати експерименту

На рис. 1 наведено типовий вигляд перехідної характеристики амперометричних газових сенсорів уніфікованої серії НТУУ "КПІ". Багаторічний досвід випробовування й експлуатації деяких сенсорів показав, що тривале, більше кількох тижнів, перебування сенсорів у атмосфері без визначуваного компонента викликає значне зростання часу перехідного процесу при першій появі визначуваного компонента (рис. 1, крива 1). Наступні перехідні характеристики, зняті одразу після першої або через кілька діб, демонструють істотно меншу тривалість перехідного процесу (рис. 1, криві 2, 3). Пояснення цьому явищу як результату нестационарних оборотних і необоротних адсорбційних процесів у порах робочого електрода за межами струмоутворювальної поверхні електрода було дано в праці [1].

Пізніше було помічено регулярність у чергуванні значень часу перехідних процесів кривих, подібних до кривих 2 і 3 на рис. 1, залежно від тривалості перебування сенсора в повітрі

без визначуваного компонента (від величини τ_0 на рис. 1). Кількісне дослідження цього явища, проведене на серії з п'яти однотипних сенсорів хлору уніфікованої серії НТУУ "КПІ", дало первинний результат у вигляді сімейства перехідних характеристик, подібних до рис. 1, за якими для заданих інтервалів часу τ_0 визначали усереднені значення τ_{90} з розрахунком відповідного середньоквадратичного відхилення. Результати цих дослідів наведені на рис. 2 і показують, що залежність τ_{90} від часу τ_0 перебування сенсора в атмосфері без визначуваного компонента не може бути описана однією неперервною функцією з огляду на наявні переривки.

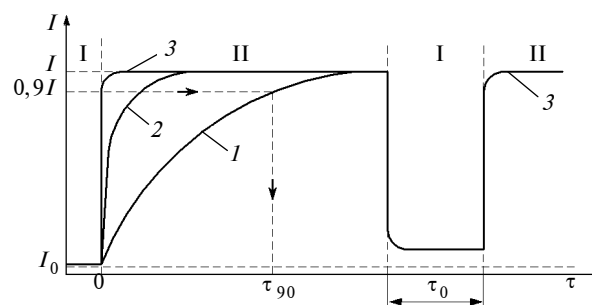


Рис. 1. Перехідна характеристика амперометричного сенсора: I – повітря; II – газоповітряна суміш; I_0 – фоновий струм; τ_0 – інтервал часу між пусками суміші; 1 – перший пуск; 2 – наступні пуски через $\tau_0 > 30$ хв; 3 – наступні пуски через $\tau_0 \approx 2$ хв

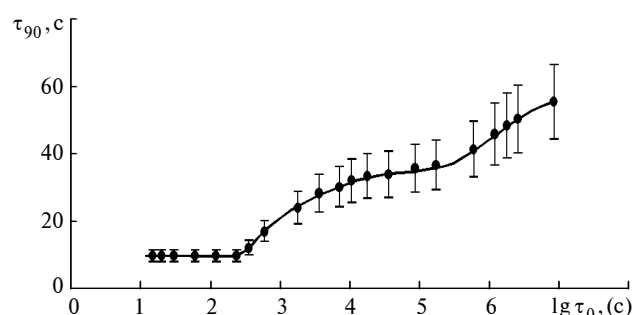


Рис. 2. Залежність тривалості перехідного процесу від інтервалу часу після попереднього контакту сенсора з визначуваним компонентом

Попередні дослідження впливу адсорбції [1] на τ_{90} показують, що зростання тривалості перехідних процесів на рис. 2 зі збільшенням логарифма часу τ_0 перебування в атмосфері без визначуваного компонента пояснюється зміною стану поверхні робочого електрода, у т.ч. адсорбцією деяких домішок із повітря. Віро-

гідно, при $\tau_0 > 1 \cdot 10^5$ с закінчуються процеси, які визначають деполаризацію робочого електрода й включають розрядження ємності подвійного електричного шару та псевдоємності (перебудову оксидних шарів і відновлення залишків попередньо адсорбованого визначуваного компонента), після чого функція $\tau_{90} = f(\tau_0)$ мала б вийти на плато. Проте подальше зростання τ_0 посилює вплив процесів адсорбційного накопичення різноманітних домішок із навколишнього повітряного середовища, десорбція або окиснення яких під дією хлору в процесі вимірювання його концентрації призводить до зростання τ_{90} . Не виключено, що проведення експериментів у боксах зі спеціально очищуваним повітрям дало б можливість одержати більш чітке плато на залежності $\tau_{90} = f(\tau_0)$ при $\tau_0 > 1 \cdot 10^5$ с, ніж область повільного зростання τ_{90} , яке можна виявити на рис. 2 при значенні аргументу $\tau_0 \in (10^4; 10^6)$.

Звертає на себе увагу відтворюваність низьких значень τ_{90} на рис. 2, яка має місце при $\tau_0 \leq 300$ с і вказує на зміну фізико-хімічної суті перехідного процесу при подальшому зростанні τ_0 . Зроблено припущення, що така поведінка тривалості перехідного процесу пов'язана зі зміною площі струмоутворювальної поверхні в порах робочого електрода.

Відомо, що електроосмотичні явища викликають осушення капілярно-пористого середовища біля анода та нагнітання електроліту в капілярно-пористу матрицю біля катода внаслідок загальновідомої різниці гідратації аніонів і катіонів [5]. При цьому поведінка меніска електроліту в порах робочого електрода-катода має нагадувати наведену на рис. 3 – катодне відновлення хлору на струмоутворювальній поверхні S_1 викликає її зростання до величини S_2 внаслідок розширення зони змочування стінок пори потовщеною плівкою електроліту.

Детальний аналіз причин потовщення плівки електроліту в зоні катодного відновлення хлору базується на матеріальному балансі окремо взятої пори газодифузійного катода. Відновлення хлору за рівнянням

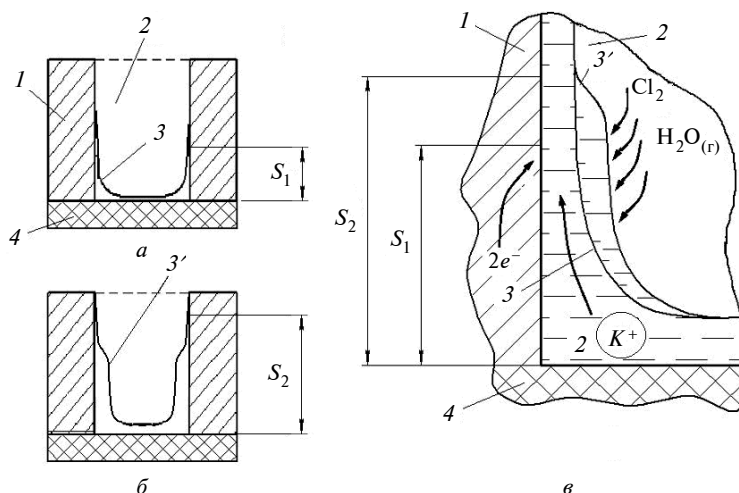
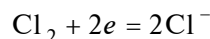


Рис. 3. Модель зміни площі струмоутворювальної поверхні газодифузійного робочого електрода амперометричного сенсора внаслідок спотворення форми меніска розчину електроліту в порі при катодному відновленні хлору: а – до початку відновлення хлору; б – у процесі відновлення; в – схема матеріального балансу пори й межі поділу фаз; 1 – електрод; 2 – газова пора; 3, 3' – меніск розчину відповідно до початку та в процесі відновлення хлору; 4 – сепаратор



викликає зустрічну еквівалентну міграцію катіонів електроліту K^+ (рис. 3, в), внаслідок чого зростає його активність. Це зумовлює дифузію води в зону реакції з глибини розчину електроліту, а також її абсорбцію з повітря, що, вірогідно, має більше значення, оскільки концентрація парів води (від 10000 до 20000 ppm) на порядки переважає концентрацію хлору, яка зазвичай становить від кількох одиниць до 50 ppm. Дифузія і міграція гідратованих іонів електроліту (концентрація яких у зоні реакції підвищена) має бути повільнішою від транспорту молекул води, що сприятиме потовщенню плівки розчину електроліту протягом генерування сенсором струмового сигналу (рис. 3).

Підтвердити справедливість моделі з рис. 3 без досліджень зміни форми, положення меніску розчину електроліту й товщини його плівок у порах газодифузійного електрода можна розробкою моделі з подібною поведінкою меніска розчину електроліту, але з принципово іншим процесом в її основі. Так, аналіз матеріального балансу пори робочого електрода при перебігу анодних процесів показав, що протягом деякого часу від початку поляризації значним анодним струмом робочого електрода має спостерігатися відтік розчину електроліту спочатку по осі пори (рис. 4, б), а потім – переміщенням меніска вглиб пори з подальшим його

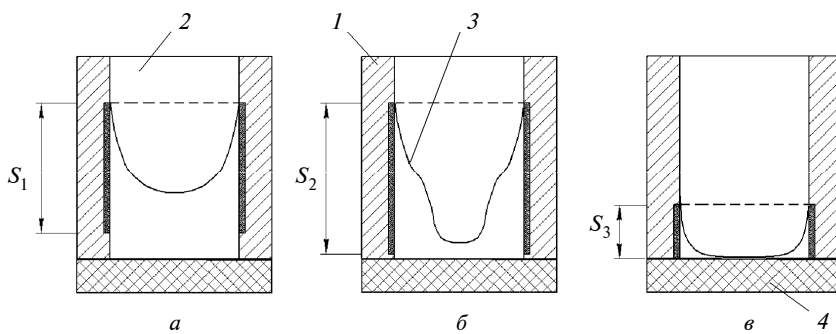


Рис. 4. Модель поведінки меніска розчину електроліту в порі робочого газодифузійного електрода при анодній обробці струмом 500 мкА ($S_3 < S_1 < S_2$): 1 – електрод, 2 – газова пора, 3 – меніск розчину електроліту, 4 – сепаратор; тривалість обробки: а – 0 с, б – 15 с, в – 250 с

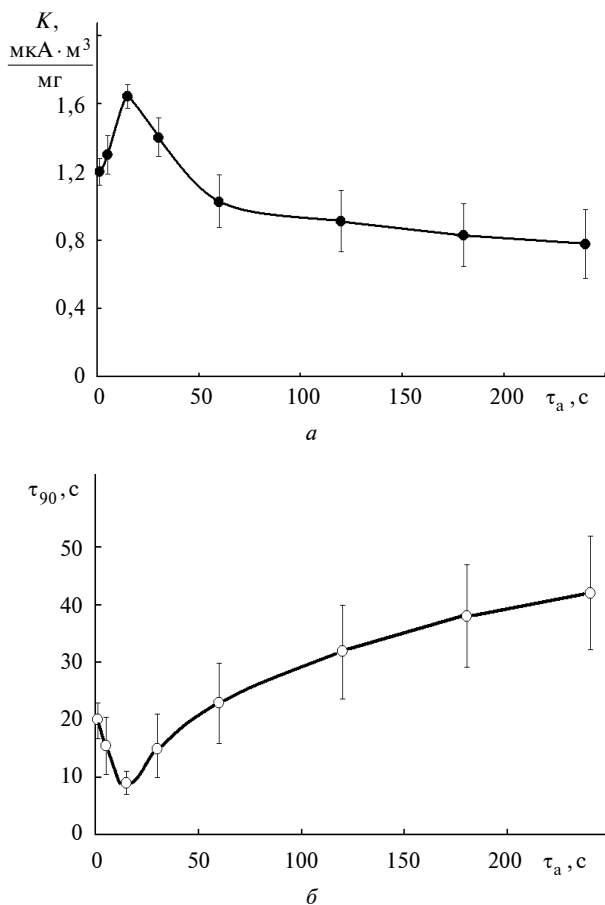


Рис. 5. Залежності коефіцієнта перетворення (а) й тривалості перехідних процесів сенсора хлору (б) після анодній обробки робочого електрода струмом 500 мкА відносно допоміжного електрода

“стисканням” на поверхні сепаратора (рис. 4, в). Як видно з рис. 4, цей процес має супроводжуватися спочатку зростанням площі струмоутворювальної поверхні, а потім її зменшенням. Експерименти з анодною поляризацією робочого

електрода сенсора хлору підтвердили справедливості цієї моделі, про що свідчать як форма залежностей коефіцієнта перетворення сенсорів K і часу перехідних процесів τ_{90} від тривалості попередньої анодної поляризації (рис. 5), так і виявлена окремими дослідженнями відсутність помітного впливу попередньої катодної поляризації на величини K і τ_{90} .

Останнє за тією ж моделлю з рис. 4 можна пояснити пере-

міщенням меніска без суттєвої зміни його форми у процесі затоплення пори розчином електроліту внаслідок електроосмотичного ефекту. Форма меніска не спотворюється тому, що при катодній поляризації за відсутності хлору електрохімічні перетворення на струмоутворювальній поверхні відбуваються на межі поділу електрод–електроліт без участі абсорбції води з газової фази.

Залишається надати розгорнуте пояснення, яким чином зміна форми меніска розчину електроліту в порі робочого електрода і розширення струмоутворювальної поверхні має сприяти скороченню тривалості перехідного процесу. Якщо поверхня робочого електрода за межами її струмоутворювальної частини перебуває у стані адсорбційного насичення визначуваним компонентом, то тривалість перехідного процесу значною мірою визначається часом зарядження всіх видів ємностей цієї струмоутворювальної поверхні. Вочевидь, цей час є функцією різниці кількості електрики між добутком стаціонарного сигналу I на тривалість його становлення і кількістю електрики під перехідною характеристикою за той же час (рис. 6). При подачі хлору на робочий електрод сенсора струмоутворювальна поверхня його робочого електрода мінімальна й поступово починає зростати, відповідно до чого збільшується й очікуване значення стаціонарного струмового сигналу. На рис. 6 це явище умовно показано за кілька ітерацій: величина струмового сигналу прагне зростати до значення I_1 (рис. 6, крива 1), що розширює струмоутворювальну поверхню до величини, відповідної значенню I_2 ; після цього перехідна характеристика начебто знову стартує з попереднього положення (рис. 6, крива 2), намагаючись досягти нового,

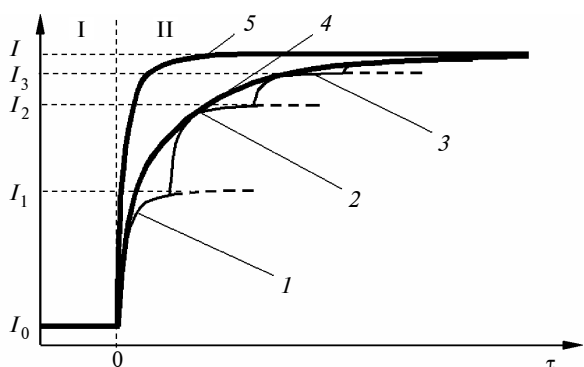


Рис. 6. Модель збільшення тривалості перехідного процесу сенсора внаслідок тривалої перерви після попереднього контакту з визначуваним газом: I – повітря; II – газоповітряна суміш

підвищеного значення стаціонарного струму I_2 . Умовно кажучи, перехідна характеристика в міру встановлення струмового сигналу начебто змушена наздоганяти його очікуване стаціонарне значення, яке зростає відповідно до збільшення площі струмоутворювальної поверхні. У граничному варіанті, коли число ітерацій зростає (рис. 6, криві 1–3) і наближається до нескінченності, такий процес описується системою диференціальних рівнянь, загальним результатом яких є зростання τ_{90} (рис. 6, крива 4), порівняно з випадком, коли величина струмоутворювальної поверхні залишається незмінною (рис. 6, крива 5). Тому при перерві між двома подачами концентрації хлору на сенсор не більше кількох хвилин струмоутворювальна реакція застає на робочому електроді все ще збільшену струмоутворювальну поверхню, яка протягом всього струмоутворювального процесу лишається незмінною, чим сприяє скороченню τ_{90} внаслідок швидшого зарядження поляризаційної ємності електрода більшим за величиною струмовим сигналом за умови, що форма меніска розчину електроліту в порі спотворена відповідно до моделі на рис. 3.

Описані вище зміни струмоутворювальної поверхні й відповідної їй величини стаціонарного сигналу згідно з моделлю на рис. 6 не суперечать амперометричній природі сенсора, адже його сигнал хоч і має визначатися переважно дифузиею в газовій фазі, що досягається спе-

ціальними заходами, проте залежить від суми всіх зведених опорів перебігу струмоутворювальної реакції, до яких також належить складова зведеного поляризаційного опору електродної реакції [6]. Ця складова відповідно до свого визначення має (за даної сили струму) залежати від площі струмоутворювальної поверхні робочого електрода, тобто має знижуватися при збільшенні цієї поверхні. Питання полягає лише у величині внеску всіх складових зведеного опору в його загальне значення [6]. Тому сенсор хлору уніфікованої серії НТУУ “КПІ” практично не виявляє зміни коефіцієнта перетворення після анодної обробки подібно до рис. 5, оскільки у нього штучно збільшена складова зведеного опору дифузії в газовій фазі.

Висновки

Встановлено, що перебіг струмоутворювальної реакції викликає тимчасове зростання струмоутворювальної поверхні робочого газодифузійного електрода амперометричного сенсора, яке нівелюється через кілька хвилин після припинення подачі визначуваного компонента в аналізовану газову суміш. Причиною цього явища є осмотичне накопичення води в зоні електрохімічної реакції внаслідок її абсорбції з повітря та дифузії з глибини розчину електроліту, що потовщує плівку розчину електроліту й спотворює форму його меніска. Протягом часу існування в порі меніска, форма якого спотворена попередньою генерацією струмового сигналу, тривалість перехідного процесу скорочується внаслідок більш швидкого зарядження поляризаційної ємності робочого електрода більшим за силою струмовим сигналом. При цьому значного збільшення коефіцієнта перетворення сенсора не спостерігається, оскільки поляризаційний опір робочого електрода є лише незначною частиною загального зведеного опору струмоутворювального процесу.

Перспектива подальших досліджень перехідних процесів в амперометричних сенсорах логічно передбачає вивчення впливу на них величини поляризаційної ємності робочих електродів.

1. Літючева О.В., Букет О.І., Кушмирук А.І. Вплив адсорбції визначуваного компонента на час перехідних про-

цесів в амперометричних газових сенсорах // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2009. – № 3. – С. 131–137.

2. *Використання* електрохімічних модулів для підвищення конкурентноздатності газоаналітичних пристроїв для моніторингу повітряного середовища / О.В. Лінючева, О.В. Косогін, А.І. Кушмирук, О.В. Нагорний // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4 (2). – С. 20–22.
3. *V.P. Chviruk et al.*, “On the nature of transitim processes in ammetric gas sensor based on solid proton electrolytes”, *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 20-22, pp. 3155–3165, 1997.
4. *Вплив* поляризації допоміжного електрода на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах / О.В. Лінючева, О.І. Букет, О.М. Вашенко, Г.О. Татарченко // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”.* – 2010. – № 3. – С. 94–99.
5. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
6. *Массоперенос* в амперометрических газовых сенсорах / В.П. Чвирук, О.В. Линючева, В.О. Недашковский, О.И. Букет // *Электрохимия.* – 2006. – № 1. – С. 80–90.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
30 вересня 2013 року