

ELECTRODE MATERIALS AS A BASIS OF ELECTROCHEMICAL SENSOR SYSTEM FOR OXYGEN DETECTION

Butenko O.S., Buket O.I., Linyucheva O.V.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv,
37 Beresteysky Ave. 03056*

There was studied electrochemical behavior of steel in motor oil as an anode material, the prospects of which lie in the cheapness of steel and the invariability of the volume of a nonaqueous solution at any water activity in the environment. The experiments are a continuation of a series of studies of traditional and promising oxygen sensor materials for the aqueous environment. The possibility of electrochemical processes on steel in oil was established by a positive shift in the impedance phase angle from -90° to 0° at frequencies below 1...10 kHz, which is a sign of the transfer of charged reaction participants over a considerable distance.

Keywords: electrochemical systems, amperometry, oxygen in water, electrode materials, anode, lead, copper, oil solvent, inductive component of impedance.

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ЯК ОСНОВА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СЕНСОРНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ КИСНЮ

Бутенко О.С., Букет О.І., Лінючева О.В.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
ім. Ігоря Сікорського», Київ, пр. Берестейський 37, 03056*

Електрохімічні системи визначення кисню у водному середовищі базуються на двоелектродних комірках переважно зі свинцевим [1] або мідним [2] анодом на основі водного розчину електроліту, який за умови біологічної безпечності системи в цілому буде схильний до висихання внаслідок високого ступеню розведення, що наближається до параметрів питної та природної води. Відповідно, такі сенсори потребують зберігання в спеціальних умовах, що накладає певну відповідальність на обслуговуючий персонал й ускладнює експлуатацію.

Ріст попиту на сенсори кисню та розширення галузей їх використання зумовили розробку амперометричного сенсора кисню зі срібним катодом і свинцевим анодом для водного середовища (рис.1).

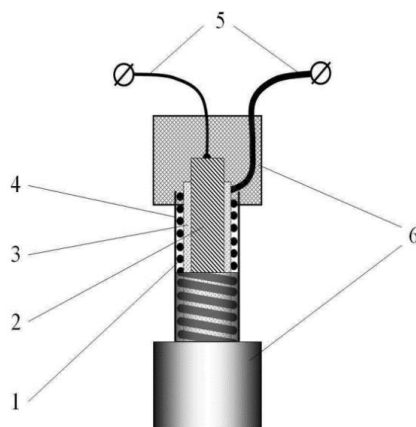


Рисунок 1 – Схема амперометричного сенсора кисню для водного середовища [1]:

- 1 – срібний катод; 2 – свинцевий анод;
3 – гідрофільний сепаратор; 4 – полімерна мембрана (тефлон або поліетилен);
5 – струмовідводи; 6 – полімерні ізолятори

Остання оптимізація конструкції та технології виготовлення сенсора забезпечили прийнятні технічні характеристики й стабільне функціонування, в особливості – відтворювану перехідну характеристику залежності сигналу на кисень від часу (рис. 2) [1].

На його основі розроблено триелектродну (по своїй суті двосенсорну) систему для визначення кисню у воді, яка не потребує калібрування (рис. 3) [2].

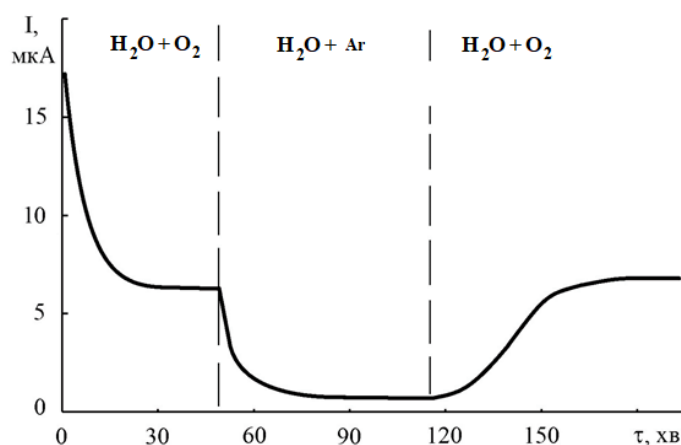


Рисунок 2 – Перехідна характеристика сенсора кисню у водному середовищі за рисунку 1 [1]

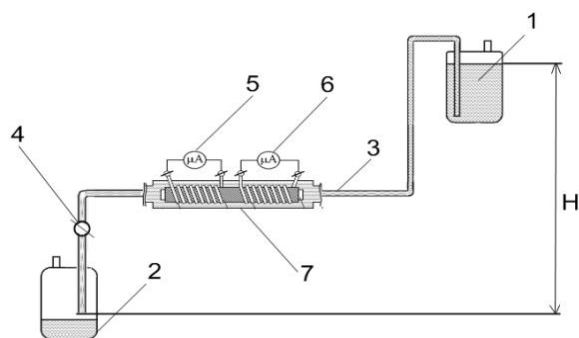


Рисунок 3 – Схема визначення кисню у воді двома сенсорами зі спільним свинцевим анодом [2]: 1, 2 – ємності з аналізованою водою; 3 – з'єднувальні шланги; 4 – кран; 5, 6 – амперметри; 7 – двосенсорна система

Хоча екологічна безпечність сенсора зі свинцевим анодом легко доводиться навіть за довідковими загально відомими даними, проте сучасний маркетинг змусив розробити сенсор з психологічно привабливішим мідним анодом. Працездатність мідного анода доведена подібністю діаграм Найквіста для Pb (2) і Cu (1) анодів. Обидві криві на рис. 4 демонструють лінійну прямопропорційну залежність реактивного опору від активного, що вказує на домінування елемента Варбурга в еквівалентній схемі обох сенсорів й однозначно підтверджує їх принципову подібність з точки зору амперометрії: обидва сенсора відновлюють кисень з уповільненою стадією його транспорту, що дозволяє амперометричне вимірювання цього газу за першим законом Фіка [3].

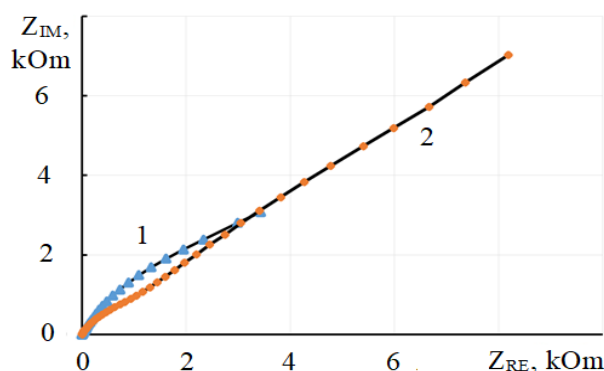


Рисунок 4 – Діаграми Найквіста для двоелектродних сенсорів амперометричного визначення кисню у водному середовищі зі срібним катодом і мідним (1) та свинцевим (2) анодами [3]

Загальним недоліком розроблених сенсорів на основі водних розчинів електроліту є висихання цього розчину при зберіганні сенсорів у період між вимірюваннями. Ускладнення умов зберігання є недоцільним з економічної, ергономічної та організаційної точок зору, а застосування невисихаючих водних розчинів є неможливим внаслідок облігатного руйнування сенсора осмотичним тиском за умов вологості 100 % при вимірюванні кисню у воді.

Необхідні нові електродні матеріали й неводні, негігроскопічні електроліти. Проведені попередні дослідження, які показали принципову можливість електрохімічних процесів на сталі 08кп, як найбільш доступному й дешевому анодному матеріалі, за температури від 50 °С і вище в моторній оливі, як неводному негігроскопічному середовищі [4].

Мета роботи: дослідити перспективні матеріали для створення аноду сенсора кисню у системі з неводними масляними розчинами електролітів.

1 Методика експерименту

Електроди готували з листової сталі 08кп товщиною 0,1 мм. Робоча поверхня електродів становила 20х40 мм. Струмопідвод виготовлявся як одне ціле з електродом із єдиного цільного листа сталі. Два електроди готували за класичною технологією (механічна зачистка, знежирення, травлення, промивання) й скріплювали один навпроти другого паралельно з допомогою джута з фторопластової плівки, а відстань між ними фіксували смужками із фторопластового листа товщиною 0,1 мм і шириною 1 мм. Двоелектродний датчик розміщували в дослідній моторній оливі так, щоб верхній зріз електродів був занурений в оливу не менше ніж 20 мм. Стакан з датчиком в оливі розміщували в водяному термостаті. Спектроскопію електрохімічного імпедансу досліджували з допомогою потенціостата VersaSTAT 3 AMETEK .

2 Результати експерименту та їх обговорення

На рисунку 5 наведено фазово-частотну складову діаграми Боде для сталі 09 кп у свіжій (1) та відпрацьованій (2-4) оливі при 50 °С. Як видно з

рисунку 5, чітке ємнісне зміщення кута фази імпедансу на -90°C за частот $1\text{МГц} \dots 1\text{кГц}$ вказує на очікуване функціонування системи двох електродів в практично діелектричному середовищі у якості плоского масляного конденсатора.

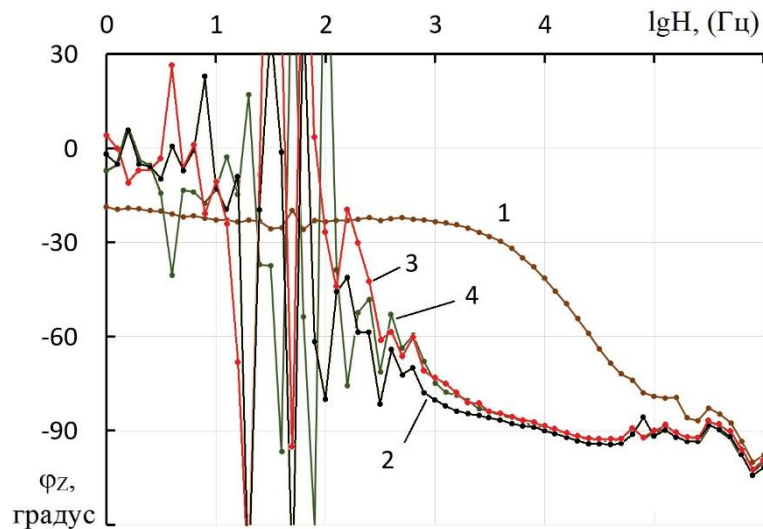


Рисунок 5 – Зсув фази імпедансу сталі 08 кп у свіжій (1) та відпрацьованій (2-4) оливі від переваги ємнісної ($1\text{МГц} \dots 1\text{кГц}$) до балансу з індуктивною складовою ($1\text{кГц} \dots 1\text{Гц}$) за температури 50°C . Від початку занурення в оливу:
1, 4 – через 35 хв; 2, 3 – через 15 і 25 хв

Зміщення ж кута фази імпедансу в позитивний бік до нуля вказує на підключення індуктивної імпедансу за частот $1\text{кГц} \dots 1\text{Гц}$ вказує на переміщення іонів в рідкій фазі на значиму відстань й відповідну можливість перебігу гетерогенних процесів за електрохімічним механізмом.

Порівняння поведінки фазово-частотної характеристики імпедансу сталевих електродів у свіжій та відпрацьованій оливі при 50°C за даними рис. 5 показує відтворювані результати у дослідженому діапазоні частот лише у свіжій оливі (крива 1 рис. 5). Криві 2-4 показують поведінку у відпрацьованій оливі, де за частот нижче 1кГц випадкові похибки відтворення результатів різко зростають. Загалом, у відпрацьованій оливі навіть через 30 хв не досягається така стабілізація результатів, як у свіжій оливі. При цьому, за частот нижче 10Гц є тенденція досягнення нульового

зміщення фази струму по відношенню до напруги, що вказує на врівноваження впливів ємнісної та індуктивної складових імпедансу. Тобто, у відпрацьованій оливі індуктивна складова за найнижчих досліджених частот переважає таку для оливи свіжої. Зважаючи на те, що за частот нижче 10 Гц іони переміщуються на відстань, що переважає товщину ПЕШ, і виходять у дифузійний шар, можна стверджувати, що у відпрацьованій оливі присутня суттєво більша концентрація іонів, ніж у свіжій, що є цілком зрозумілим і підтверджує адекватність як результатів, так і їх інтерпретації. Більші ніж у свіжій оливі випадкові відхилення в діапазоні частот нижче 100 Гц можна пояснити швидшими корозійними процесами, які за більшої концентрації іонів та потенційних окисників характеризуються більшим часом перехідних процесів. Це пояснення потребує додаткового підтвердження у наступних дослідженнях. Причиною описаних з рисунку 5 явищ є поява та прискорення електрохімічної складової гетерогенних реакцій за умови браку носіїв заряду, яких не вистачає на весь період вимірювань.

Таким чином, аналіз частотно-фазових характеристик імпедансу сталевих електродів в моторній оливі при збільшенні температури показує наявність в ній значимої з електрохімічної точки зору концентрації іонів, яка зростає при відпрацюванні оливи в двигунах і сприяє зростанню перехідних процесів вірогідно корозійної природи саме в окисненій відпрацьованій оливі, яка має бути насиченою органічними кислотами.

3 Висновки

Проаналізовано сучасний вибір електродних матеріалів для анодів сенсорів кисню. Показано найбільш значущу проблему сучасних сенсорів для визначення кисню у водному середовищі – висихання електроліту сенсора за тривалих періодів зберігання на повітрі. Запропоновано перспективний підхід до її усунення – перехід на неводні гідрофобні розчини.

Встановлено, наявність у розчинах на основі моторних олиив як

розчинника електрохімічної складової корозії сталі 08 кп. Електрохімічна складова гетерогенних процесів на межі сталь-олива виявлена на фазово-частотних діаграмах Боде для відповідних двоелектродних систем за появою індуктивної складової імпедансу при частотах, які уможливають значиме переміщення іонів – нижче 1 кГц. Нижче 100 Гц ємнісна й індуктивна складові збалансовані з огляду на зміщення фази до 0° , як у водних розчинах, що принципово дозволяє створення сенсора кисню з масляним розчином електроліту і сталевим анодом.

Література

- [1] V. Pichkorsky, O. Buket, O. Linyucheva, A. Kushmyruk, O.B. Kocogin. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: monograph. Kyiv: KNUTD, 2020, pp. 170 – 176.
- [2] O. Buket, O. Butenko, Linyucheva O. The V «Priority directions of science development», Hamburg, Germany, 2023, 342 p., P. 45-46.
- [3] O. Labzova, O. Butenko. The XIV «Prospects for the development of science and the environment», 2023, Helsinki, Finland, 415 p., P. 65-66.
- [4] O. Buket, A. Pysarenko, O. Butenko. The II "Research work in the system of training teachers in technological fields", 2024, Berlin, Germany, 373 p., P. 44-46