

## ВПЛИВ КОРОЗІЇ НА ПРИВЕДЕНИЙ ОПІР АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА

*О. І. БУКЕТ, О. В. ЛІНЮЧЕВА, А. В. БЛУДЕНКО, О. В. НАГОРНИЙ*

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"*

Встановлено, що корозія електродів з вентильного металу титану змінює структуру приведенного опору через збільшення внеску омичного опору пасивних плівок на межі метал–розчин. Показано, що за умов низької корозивної агресивності електроліту пасивні плівки на титані монотонно старіють, ущільнюючись і збільшуючи свій омичний опір. На це вказує температурний коефіцієнт нижче 1%/°C. Помірна й інтенсивна корозія титану у кислих і лужних електролітах супроводжується періодичним (період більше тижня) чергуванням ущільнення і розпушування пасивних шарів. За загальної тенденції до збільшення приведенного опору спостерігали періодичну зміну як його значення, так і температурного коефіцієнта. У сенсорів з високою роздільною здатністю це викликає значну зміну похибки вимірювань з періодом коливань близько одного-двох тижнів. Збільшення температури скорочує період коливань похибки вимірювань і сприяє затуханню цих коливань, викликаних чергуванням лімітувальних стадій струмоутворювального процесу, на фоні зростання приведенного опору пасивних плівок титану.

**Ключові слова:** *амперометричний сенсор, титан, приведенний опір, пасивна плівка.*

Актуальною задачею під час розроблення й вдосконалення амперометричних газових сенсорів є зниження основної та додаткової похибок вимірювання, а також запобігання їх росту під час зберігання та експлуатації сенсорів. Однією з проблем є ріст стохастичних коливань коефіцієнта перетворення сенсора з амплітудою до 100% і періодом близько однієї доби під час спроби знизити нижню межу вимірювання. Спостерігали також коливання з тривалішим періодом. Щоб утримати такі коливання у межах кількох відсотків, необхідно знизити коефіцієнт перетворення посиленними дифузійними опорами. До останнього часу розробники і споживачі газоаналітичної техніки апріорі відносили їх до основної похибки, маючи на увазі невивчені особливості впливу перепадів вологості і температури. Показано [1] дію корозії вентильного металу на фоновий струм за умов перепадів відносної вологості аналізованого повітря. Є підстави сподіватися, що вивчення впливу корозії металевої основи електродів на механізм і кінетику струмоутворювальних процесів в амперометричних сенсорах може допомогти визначити причину описаних явищ.

**Формулювання задачі.** У дослідженнях коефіцієнт перетворення сенсора  $K$  доцільно подавати у вигляді оберненої величини – приведенного дифузійного опору  $R$  [2]. На сьогодні за механізмом участі у струмоутворювальному процесі кількісно визначено транспорт у газовій фазі та приведенний опір робочого електрода [2], у якому, в свою чергу, виділено поляризаційний опір і показано вплив площі струмоутворювальної поверхні робочого електрода [3], а також встановлено внесок транспорту у рідкій фазі. Надалі величину  $R$  зручніше буде називати приведеним опором струмоутворювального процесу [3]. Скорочено – приведенний опір,

оскільки дифузія у ньому є лише однією із багатьох компонент. Тоді рівняння математичної моделі приведенного опору можна подавати у вигляді [2, 3]

$$\frac{C}{I - I_0} = \frac{1}{K} = R = R_{g1} + R_{g2} + R_L + R_p + \sum_{j=1}^n R_j, \quad (1)$$

де  $C$  – вимірювана концентрація;  $I$  та  $I_0$  – аналітичний сигнал та фоновий струм;  $R_{g1}$  та  $R_{g2}$  – приведені опір дифузії у газовій фазі відповідно за межами корпусу сенсора та у його конструктивних елементах на шляху до робочого електрода;  $R_L$  – приведені опір транспорту у рідкій фазі розчину електроліту;  $R_p$  – поляризаційний опір електродної реакції;  $n$  – інші невідомі незалежні компоненти  $R_j$  загального приведенного опору  $R$ .

Зважаючи на фізичний зміст рівняння (1), можна стверджувати про непричетність “газових” складових до досліджуваних процесів. А з огляду на послідовну структуру цієї моделі, варто після поляризаційного опору ввести складову, фізичний еквівалент якої просторово розміщений між розчином і металом електрода – пасивна плівка вентильного металу та її омичний опір  $R_o$

$$R = R_{g1} + R_{g2} + R_L + R_p + R_o + \sum_{j=1}^m R_j, \quad (2)$$

на яку повинна впливати корозія, зокрема на складові  $R_L$  і  $R_p$ .

**Методика експериментів.** Досліджували на електрохімічних комірках, виготовлених за технологією уніфікованої серії НТУУ “КПІ” методом пошарового пресування. Шар робочого електрода пресували із титанового порошку марки ПТЕС та просочували комірку розчинами хлориду та/або нітрату літію. Катодне відновлення хлору як струмоутворювального процесу амперметричного сенсора дослідили за триелектродною схемою з хлоридсрібним електродом порівняння, підтримуючи потенціал робочого електрода 0,16 V (н.в.е.). Дослідні комірки гіростатували над насиченим розчином хлориду натрію для підтримання активності води 0,75. Температуру гіростата задавали водяним електротермостатом.

Вивчали окремі компоненти приведенного опору  $R$  послідовним виключенням або нівелюванням непотрібних для цього дослідження складових рівняння (2). Для цього дослідні комірки монтували у корпус без дифузійного опору як конструктивного елемента між робочим електродом і аналізованим газовим середовищем. Тому складова  $R_{g2}$  з рівняння (2) у подальших розрахунках не враховувалася принципово. Вплив складової  $R_{g1}$ , кількісно пов’язаної з товщиною шару Прандтля, не усували, а нівелювали посиленням конвекції біля поверхні робочого електрода. Розрахунки за рівнянням (2) і спеціальні дослідження показали, що подавання хлороповітряної суміші на робочий електрод по нормалі з витратами 0,020...0,040 м<sup>3</sup>/h (за певної стереометрії адаптера між штуцером і корпусом комірки) дають змогу знизити внесок  $R_{g1}$  у загальну величину  $R$  до рівня менше похибки досліду. Третю і четверту складові рівняння (2) стабілізували, згідно з результатами праць [3, 4], завдяки підтриманню постійного об’єму розчину електроліту і струмоутворювальної поверхні робочого електрода через гіростатування комірки. Тому всі виявлені зміни вимірної величини  $R$  відносили переважно до досліджуваної компоненти  $R_o$ .

Збільшували складову  $R_o$  рівняння (2) попередньою газовою корозією титанового порошку за температури 400...600°C, з якого потім пресували електроди, або вже спресованих з необпаленого титану електродів. Товщину одержаних плівок вимірювали інтерференцією видимого світла. Обидва види електродів через 1...3 доби не виявляли помітних відмінностей. Вірогідно за цей час корозія усувала пошкодження пасивних плівок, викликані пресуванням. Посилювали паси-

вацію титану (електрохімічну корозію), замінюючи розчин хлориду літію на нітрат літію. Вміст нітрату літію наведено як його масовий відсоток від суми вмісту у розчині безводних хлориду і нітрату літію.

**Результати та їх обговорення.** На рис. 1 для необпаленого титану (зона I) товщину оксидної плівки подали умовно, оскільки її істинне значення щонайменше на порядок нижче [5] і в обраних координатах виглядає як “нуль”. Для обпаленого при 400°C титану (зона II) товщину умовно показали 50 nm, оскільки знак інтерференції не виявили, але вона повинна бути суттєво більша, ніж у зоні I. Одержана залежність  $K$  від товщини плівок екстремальна з максимумом (рис. 1, крива 1) та впродовж місяця  $K$  знижується (рис. 1, крива 2). Таке старіння оксидних плівок може бути пов’язане з гідратацією. Тому доцільно дослідити пасивацію титану у системі з матричним електролітом.

Рис. 1. Залежність коефіцієнта перетворення титанового електрода від товщини оксидних шарів в LiCl для реакції катодного відновлення хлору: I – титан без термообробки; II – обпалення за 400°C; III – за 600°C; 1 – перший тиждень після виготовлення; 2 – через місяць після виготовлення.

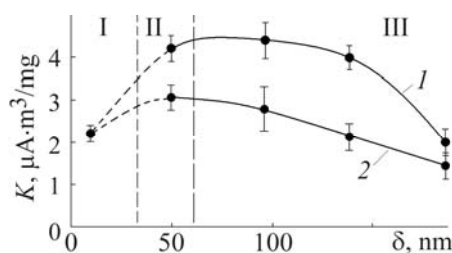


Fig. 1. Dependence of the conversion factor of titanium electrode on the thickness of oxide layers in a system with an aqueous solution of lithium chloride for the reaction of cathodic reduction of chlorine: I – titanium without heat treatment; II – at 400°C; III – at 600°C; 1 – in the first week after manufacture; 2 – a month after manufacture.

Пасивація зовнішнім анодним струмом неприпустима через виявлені [3, 4] локальні нестабільні зміни струмоутворювальної поверхні. Тому пасивували в розчинах LiNO<sub>3</sub> з активністю води 0,75 або поступово замінювали в комірках електроліт LiCl на LiNO<sub>3</sub>. У розчині LiNO<sub>3</sub> вплив пошкоджень оксидних плівок внаслідок пресування нівелюється у першу годину після виготовлення електродів, що підтвердило його високу здатність до пасивації титану. При цьому спостерігали пропорційне підвищення як стаціонарного потенціалу робочого електрода (рис. 2a), так і загального приведенного опору (рис. 2b). Це вказує на значний вплив на них переносу заряду через пасивні шари титану, що описується складовою  $R_o$  рівняння (2).

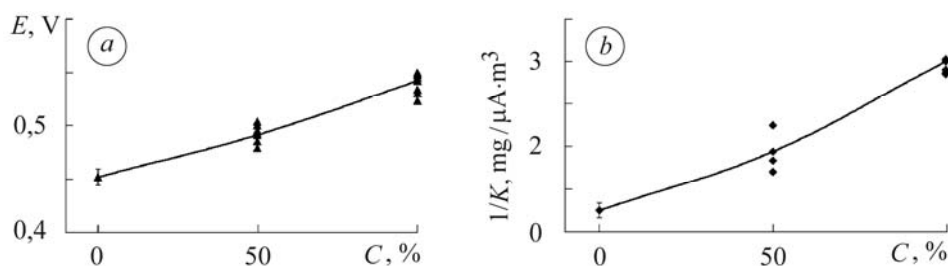


Рис. 2. Залежність стаціонарного потенціалу (a) і приведенного опору для катодного відновлення хлору (b) від вмісту нітрату літію у хлоридно-нітратному розчині електроліту для титанового електрода.

Fig. 2. Dependence of stationary potential (a) and resistance to cathodic reduction of chlorine (b) on the content of lithium nitrate in chlorine-nitrate electrolyte solution for titanium electrode.

Швидкість катодного відновлення хлору на титані у розчині нітрату літію (рис. 3а, криві 1, 3) вказує на ущільнення пасивних плівок упродовж як мінімум місяця. Спостерігаємо коливальну зміну у часі коефіцієнта перетворення сенсора за підвищеної температури (рис. 3а, крива 2). Відмінності між сенсором, який досліджували за температури 40°C, і контрольним зразком (рис. 3а, крива 1) вказують на спотворювальний вплив періодичного короточасного підвищення температури. Аналогічні результати одержали під час досліджень комірок з різними значеннями рН розчинів електролітів після попередньої обробки зразків (40°C) упродовж 1 h (рис. 3b). Хід кривих 4 і 7 вказує на подібність дії найагресивніших розчинів (рН -1 і рН 8) і менш агресивних (рН 1 і рН 6). Виявлений вплив рН на корозію титану узгоджується з попередніми дослідженнями у хлориді літію [1] і результатами праці [6]. Деяке зміщення в сторону менших рН можна пояснити відмінностями складу електролітів та проблемами вимірювання рН у концентрованих розчинах.

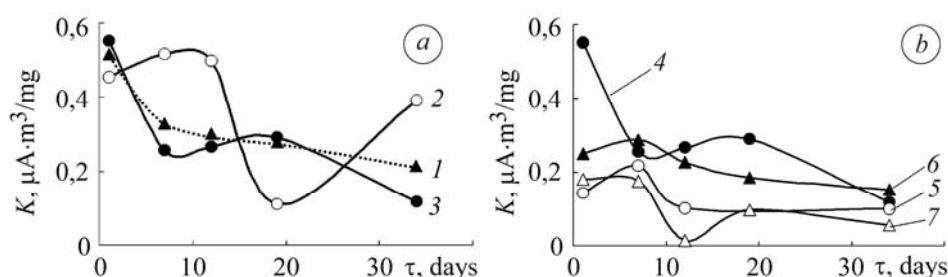


Рис. 3. Зміна у часі коефіцієнта перетворення титанового електрода в електроліті з нітрату літію за температур 15°C (1) (контрольна комірка, яку не нагрівали); 40°C (2); 20°C (3–7) та за різних значень рН розчинів електролітів при 20°C (після попередньої обробки): 1–4 – рН -1; 5 – рН 1; 6 – рН 6; 7 – рН 8.

Fig. 3. Time dependence of the conversion factor of titanium electrode in lithium nitrate electrolyte at temperature 15°C (1) (control cell not subjected to heat); 40°C (2); 20°C (3–7) and at different values of pH of electrolyte solution at 20°C (after preliminary treatment): 1–4 – pH -1; 5 – pH 1; 6 – pH 6; 7 – pH 8.

Згідно з рис. 3 та результатами впливу росту температури від  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  (15°C) до  $T_2 = 40^\circ\text{C}$  (25°C) визначили температурний коефіцієнт  $K_T$  струмового сигналу

$$K_T = \frac{K(T_2) - K(T_1)}{K(T_1) \cdot (T_2 - T_1)} \cdot 100. \quad (3)$$

Результати розрахунків наведені на рис. 4 і показують чітку подібність впливу розчинів з рН -1 і рН 8 за значеннями та періодичністю зміни  $K_T$ . Синхронність змін вказує на їх закономірний характер. Це опосередковано підтверджується незначними змінами  $K_T$  при рН 1 та їх відсутністю при рН 6, за якого очікувана швидкість корозії [6] найнижча.

На рис. 4 показана періодичність зміни у часі механізму транспорту зарядів у пасивних плівках. Так,  $K_T = 5\%/^\circ\text{C}$  вказує на уповільнення транспорту у рідкій фазі водних розчинів, а вищі його значення – на зниження коефіцієнта дифузії вірогідно внаслідок ущільнення оксидних плівок з діаметром пор істотно менших 10 nm. Найвище значення  $K_T$  при рН 8 пояснюється взаємодією хлору з водою або гідратованим оксидом титану в глибині пор, що вказує на лімітувальну стадію уповільненої хімічної реакції. Значення  $K_T < 1\%/^\circ\text{C}$  (у т.ч. і негативні, одержані внаслідок систематичної похибки експерименту) свідчать про перенос заряду через щільний бар'єрний шар  $\text{TiO}_2$ , який має напівпровідникові властивості та

відповідає саме складовій омичного опору у рівнянні (2), яка визначає лімітувальну стадію відновлення хлору.

Систематична помилка виникає внаслідок періодичних нагрівів дослідних комірок і сягає  $-2,5\%/^{\circ}\text{C}$  (рис. 4a). Опосередкованим підтвердженням цьому є стабільне значення  $K_T = -1\%/^{\circ}\text{C}$  для середовища з pH 6, корозія в якому прискорюється помітно лише за нагрівання. Проте ця похибка не заважає інтерпретувати результати на рис. 4a.

Коливально-періодичний характер зміни розпушування і ущільнення пасивних плівок краще виявляє систематичну похибку за врахування досліду (рис. 4b), у якому застосовано розчин з помірною корозійною агресивністю (pH 1) та температури, знижені до  $15\text{...}25^{\circ}\text{C}$ . Повільніша корозія у досліді дає змогу помітити зниження  $K_T$  упродовж першого тижня. Внаслідок вищої температури досліду ( $40^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 4a, крива 2)  $K_T$  знизився одразу упродовж першого ж дня випробувань. Продовження досліду мало б показати подальше зниження, а далі зростання  $K_T$  після п'яти тижнів експериментів і впродовж ще п'яти наступних. Це дає змогу стверджувати, що дослідження надповільних корозійних процесів (повільніше  $1\text{ }\mu\text{m}/\text{year}$ ), яким відповідають наноамперні струми ( $\sim 1\text{...}10\text{ nA}/\text{cm}^2$ ) [1], виявили коливальне чергування їх лімітувальних стадій і швидкості з періодом кілька тижнів.

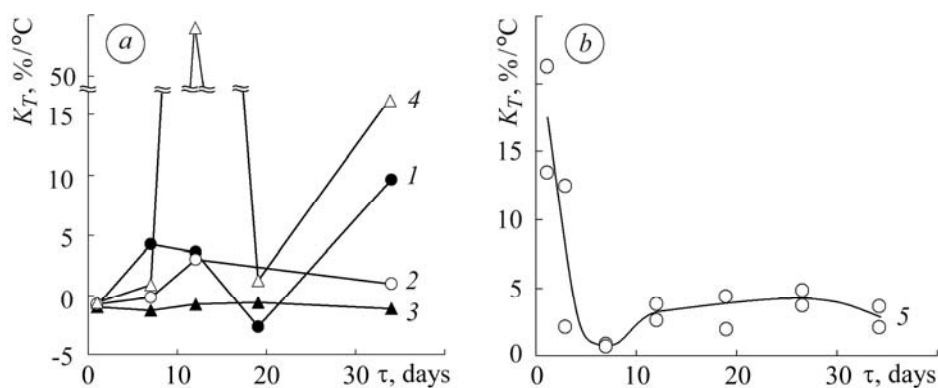


Рис. 4. Зміна у часі температурного коефіцієнта відновлення хлору на титановому електроді в електроліті з нітрату літію при pH  $-1$  (1); pH 1 (2, 5); pH 6 (3); pH 8 (4) за нагріву від 20 до  $40^{\circ}\text{C}$  (a) та від 15 до  $25^{\circ}\text{C}$  (b).

Fig. 4. The change in time of the temperature coefficient of chlorine reduction on titanium electrode in the lithium nitrate electrolyte with pH  $-1$  (1); pH 1 (2, 5); pH 6 (3); pH 8 (4) under heating from 20 to  $40^{\circ}\text{C}$  (a) and from 15 to  $25^{\circ}\text{C}$  (b).

## ВИСНОВКИ

Таким чином, встановлено, що корозія електродів з титану як вентильного металу може змінювати приведений опір утворення струмового сигналу амперометричного сенсора, збільшуючи внесок омичного опору пасивних плівок на межі метал-розчин, а також приведений опір транспорту у розчині електроліту через додаткові обмеження у порах пасивних плівок, розпушених корозією. Можливе додаткове гальмування транспорту у порах діаметром  $< 10\text{ nm}$  через зв'язану адсорбцією воду, виявлене за фактом росту температурного коефіцієнта. Температурний коефіцієнт швидкості електродних процесів вказує також на вірогідність уповільненої хімічної реакції у глибині пор. За умов повільної корозії пасивні плівки на титані змінюють свої властивості під час старіння, ущільнюючись і збільшуючи свій омичний опір. Помірна й інтенсивна корозія титану може супроводжуватися періодичним (від одного до кількох тижнів) чергуванням ущільнен-

ня і розпушування пасивних шарів. За загального зниження коефіцієнта перетворення періодично змінюється температурний коефіцієнт струмоутворювального процесу (періодичне чергування лімітувальних стадій і швидкості електродних реакцій). Використання титану як електродного матеріалу в сенсорах серії НТУУ “КПІ” ускладнює розробку сенсорів з високою роздільною здатністю. Однак виявити відповідальність цих корозійних процесів за спонтанні зміни коефіцієнта перетворення сенсора з періодом в одну добу не вдалося.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено, что коррозия электродов с вентильного металла титана изменяет структуру приведенного сопротивления за счет увеличения вклада омического сопротивления пассивных пленок на границе металл–раствор. Показано, что в условиях низкой коррозионной агрессивности электролита пассивные пленки на титане монотонно стареют, уплотняясь и увеличивая свое омическое сопротивление. На это указывает температурный коэффициент ниже 1%/°С. Умеренная и интенсивная коррозия титана в кислых и щелочных электролитах сопровождается периодическим (период больше недели) чередованием уплотнения и разрыхления пассивных слоев. При общей тенденции к увеличению приведенного сопротивления наблюдается периодическое изменение как его значения, так и температурного коэффициента. В сенсорах с высоким разрешением это вызывает значительное изменение погрешности измерений с периодом около одной-двух недель. Увеличение температуры сокращает период колебаний погрешности измерений и способствует затуханию этих колебаний, вызванных чередованием лимитирующих стадий токообразующего процесса, на фоне роста приведенного сопротивления пассивных пленок титана.

*SUMMARY.* It is found that the corrosion process of titanium electrodes changes the structure of the effective resistance by increasing the ohmic resistance fraction of passive film on the metal–solution interface. It is shown that the passive films on titanium are monotonously deteriorating, compacting and increasing its ohmic resistance upon condition of low corrosion of aggressive electrolyte. This is indicated by the temperature coefficient of less than 1%/°C. Moderate and intense corrosion of titanium in acid and alkaline electrolytes is accompanied by periodic (period more than a week) alternating processes of compaction and loosening of passive layers. Under the general increasing trend of effective resistance the periodic change of this value as well as the temperature coefficient was observed. It causes a significant change in measurement errors with a period of about one-two weeks in sensors with high resolution. The temperature increase reduces the period of oscillation and causes the increase of the processes of oscillation against background of the effective resistance.

1. *Вплив корозійних процесів на технічні характеристики електрохімічних сенсорів* / О. І. Букет, О. В. Лінючева, А. В. Блуденко та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Т. 1. – Спецвип. № 9. – С. 21–26.
2. *Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах* / В. П. Чвирук, О. В. Лінючева, В. О. Недашковский, А. И. Букет // Электрохимия. – 2006. – № 1. – С. 80–90.
3. *Влияние нестационарного массобмена по воде на токообразующую поверхность газодиффузионного электрода амперометрического сенсора* / А. И. Букет, О. В. Лінючева, А. В. Блуденко, А. В. Нагорный // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С. 130–136.
4. *Вплив електроосмотичних явищ на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах* / О. І. Букет, О. В. Лінючева, А. В. Блуденко та ін. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2013. – № 6. – С. 140–145.
5. *Войтович Р. Ф., Головки Э. И.* Высоко-температурное окисление титана и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
6. *Сухотин А. М., Тунгусова Л. И.* Пассивность титана и электрохимические свойства  $Ti_2O_3$  // Защита металлов. – 1971. – 7, № 6. – С. 655–659.

Одержано 11.03.2014