

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК _____

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____ Олексій Косогін

«__» грудня 2022 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра
за освітньо-професійною програмою « Електрохімічні технології
неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія »
на тему: «Медіаторні системи, придатні для використання в
електрохімічних системах для визначення відновних газів»

Виконав (-ла):

студент (-ка) II курсу, групи ХЕ-11 мп

Павленко Дар'я Віталіївна _____

Керівник:

Косогін Олексій Володимирович доц., к.т.н., доц. _____

Рецензент к.т.н., ст. викл., кафедри ТНР, В та ЗХТ

Кривець Григорій Володимирович _____

Засвідчую, що у цій
магістерській дисертації
немає запозичень з праць
інших авторів без
відповідних посилань.

Студент(-ка) _____

Київ – 2022 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньою програмою.

Спеціальність – 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Олексій КОСОГІН

«_____» __ грудня _ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Павленко Дар'ї Віталіївни

1. Тема дисертації : «Медіаторні системи, придатні для використання в електрохімічних системах для визначення відновних газів»
науковий керівник дисертації : Косогін Олексій Володимирович, доцент, к.т.н.
затверджені наказом по університету від «09» листопада 2022р. № 4125-с
2. Термін подання студентом дисертації 09 грудня 2022 р.
3. Об'єкт дослідження: медіаторна система йодид/йодат.
4. Вихідні дані : визначення відновних газів в технологічних середовищах за допомогою електрохімічних сенсорів з використанням медіаторних систем.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити : пошук та аналіз існуючих амперометричних газових сенсорів та медіаторів; формування літературного огляду по темі роботи; дослідження електрохімічної поведінки системи на різних електродах та в розчинах з різною концентрацією медіаторної добавки;

дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу на перебіг окисно-відновних реакцій в медіаторній системі; побудова графічних залежностей, їх аналіз; формування узагальнених висновків щодо доцільності використання такої системи.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу : презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: тези на науково-практичній конференції «Міждисциплінарні наукові дослідження в реаліях сьогодення».

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Кушмирук Андрій Іванович, ст.викл., к.т.н.		
Розробка стартап проекту	Підлісна Олена Анатоліївна, доцент, к.т.н.		

9. Дата видачі завдання – 04 листопада 2022 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Пошук та аналіз літератури	05.11.2022-20.11.2022	
2	Експериментальні дослідження	14.11.2022-03.12.2022	
3	Аналіз експериментальних даних	14.11.2022-03.12.2022	
4	Написання літературного огляду	21.11.2022-03.12.2022	
5	Написання розділу стартап-проекту	21.11.2022-03.12.2022	
6	Написання усіх розділів магістерської дисертації	28.11.2022-08.12.2022	
7	Подача дисертації на перевірку	09.12.2022	

Студент

Дар'я ПАВЛЕНКО

Науковий керівник

Олексій КОСОГІН

РЕФЕРАТ

«Медіаторні системи, придатні для використання в електрохімічних системах для визначення відновних газів».

Павленко Д.В. - Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», ХТФ, гр. ХЕ-11мп.

Магістерська дисертація, 2022 рік, кількість сторінок - 111с., рисунків - 41, таблиць - 10, літературних джерел - 74, додатків -1.

Проведено пошук літератури згідно тематики наукової роботи, а саме : проблема визначення відновних газів, класифікація сенсорних систем, принципи роботи існуючих газових сенсорів та медіаторних систем. У дисертації наведено обґрунтування вибору матеріалу електроду, електроліту та медіаторної добавки. Дослідження електрохімічної стабільності струмопровідної основи в фонових розчинах проведено з допомогою аналізу потенціодинамічних поляризаційних кривих. Досліджено вплив швидкості розгортки потенціалу, струмопровідної основи та концентрації медіатора на перебіг окисно-відновних реакцій за їх участі. Розроблено стартап-проект виведення комерційної розробки на ринок, з обґрунтуванням міжнародної ринкової позиції та перспектив даної розробки у світовому масштабі. Проаналізовано вплив шкідливих речовин на організм людини, наведено правила охорони праці робочого місця під час виконання лабораторних досліджень. Робота узагальнена змістовним висновком.

Ключові слова : МЕДІАТОРНА СИСТЕМА, ВІДНОВНІ ГАЗИ, СЕНСОР, АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД, ПОЛЯРИЗАЦІЙНА КРИВА.

ABSTRACT

"Mediator systems suitable for use in electrochemical systems for the determination of reducing gases".

Pavlenko D.V. - Kyiv: "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", ChTF, ChE-11mp.

Master's dissertation, 2022, number of pages – 111, figures – 41, tables – 10, references – 74, supplement – 1.

The literature search was carried out according to the subject of scientific work, namely: the problem of determination of reducing gases, classification of sensor systems, principles of operation of existing gas sensors and mediator systems. The thesis provides a justification for the choice of electrode material, electrolyte and mediator additive. The electrochemical stability of the conductive base in background solutions was studied by analyzing the potential-dynamic polarization curves. The influence of potential scan rate, conductive base and mediator concentration on the course of redox reactions with their participation was investigated. A start-up project for the commercial development of the product was developed, with justification of the international market position and prospects of this development on a global scale. The influence of harmful substances on the human body is analyzed, the rules of labor protection of the workplace during laboratory tests are given. The work is summarized by a meaningful conclusion.

Keywords : MEDIATOR SYSTEM, REDUCING GASES, SENSOR, AMPEROMETRIC METHOD, POLARIZATION CURVE.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	12
1.1. Проблема визначення відновних газів	12
1.2. Класифікація сенсорних систем	14
1.3. Амперометричні газові сенсори	18
1.3.1. Аналіз існуючого ринку амперметричних газових сенсорів.....	18
1.3.2. Типи амперометричних газових сенсорів	19
1.3.3. Принцип роботи амперометричних сенсорів.....	22
1.5. Приклади амперометричних біосенсорів. Проблема селективності сенсора та шляхи її вирішення.....	25
1.6. Медіаторні системи в амперометричних газових сенсорах	28
1.7. Вплив зовнішніх факторів на роботу сенсора.....	30
1.8. Вибір електроліту, медіатора та електроду.....	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	39
2.1. Методика експериментального дослідження медіаторної системи.....	39
2.2. Методика створення та випробовування експериментальних зразків сенсорів.....	41
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	44
3.1. Електрохімічна поведінка титанової основи.....	46
3.2. Електрохімічна поведінка платини	49
3.3. Електрохімічна поведінка електрода з платинованого титану	55
3.4. Електрохімічна поведінка діоксиднорутенієвого електрода.....	61

3.5. Електрохімічні сенсори для визначення відновних газів на основі медіаторної системи йод/йодат.....	70
3.6. Висновки до розділу	80
РОЗДІЛ 4. СТАРТАП-ПРОЄКТ	82
4.1. Комерційна розробка як товарний продукт через систему питань «4 що»	82
4.2. Аналіз внутрішнього та зовнішнього середовища розробки.....	83
4.2.1. Аналіз зовнішнього середовища	83
4.2.2. Аналіз внутрішнього середовища	84
4.3. Об'єднана характеристика зовнішнього та внутрішнього середовища	85
4.4. Розрахунок оптимального рівня собівартості розробки	86
4.4.1. Розрахунок собівартості за витратним методом.....	86
4.4.2. Розрахунок собівартості за агрегатним методом.....	87
4.4.3. Розрахунок собівартості за параметричним показником	88
4.4.4. Розрахунок собівартості за методом проникнення.....	89
4.4.5. Розрахунок собівартості на основі точки беззбитковості.....	90
4.6. Оцінка ринкових позицій інноваційної розробки	93
4.7. Формування бізнес-моделі комерціалізації розробки	94
РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНА ПРАЦІ ПІД ЧАС ВИКОНАННЯ НДР	96
ВИСНОВКИ.....	101
ДОДАТОК А.....	110

ВСТУП

Повітряна маса в основному складається з таких компонентів як азот (78,08 об. %), кисень (20,95 об. %), в значно меншій кількості інертного газу аргону (0,93 об. %) і ще меншій - вуглекислого газу (0,03 об. %). Усі інші сполуки, що змінюють природний склад атмосфери, потрапляють у повітря з різних джерел (здебільшого антропогенного походження) та класифікуються як забруднювачі.

Основні забруднюючі компоненти це – CO , SO_2 , NO_x , NO_2 , CO_2 та вуглеводні. Для моніторингу концентрації певного газу у повітряному середовищі постає питання у розробці нових та вдосконаленні вже існуючих газових аналізаторів (сенсорів), які за допомогою чутливого елементу вчасно б передавали інформацію про підвищення кількості забруднюючих речовин у повітрі.

У 70 % способах аналізу концентрації певного газу у повітряному середовищі, використовуються саме електрохімічні сенсори, у більшості випадків – амперометричні, оскільки вони є найбільш точними, мають низький коефіцієнт споживання енергії та тривалий термін експлуатації. Рациональним рішенням щодо підвищення швидкості та якості відгуку сенсора є медіатори, введення яких в систему продукує перебіг окисно-відновних реакцій, що в свою чергу підвищують селективність газової системи.

Тому створення багатофункціональної, економічно доцільної, оперативної та безперервної сенсорної системи, яка буде здатна працювати в агресивних умовах навколишнього середовища, є актуальною задачею, яка стане запорукою якісного моніторингу довкілля та конкурентоспроможності на світовому технологічному ринку.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на базі кафедри технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках науково-технічної програми, щодо створення електрохімічних сенсорів нового покоління для моніторингу повітряного

середовища. Магістерська дисертація виконувалась за держбюджетною темою №2209п «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів».

Мета дослідження: розробка медіаторної електрохімічної системи для реалізації швидкого відгуку окисно-відновних процесів та придатної для використання в сенсорних системах визначення відновних газів.

Завдання дослідження:

- Пошук та аналіз існуючих амперометричних газових сенсорів та медіаторів;
- Дослідження електрохімічної поведінки обраної медіаторної системи в розчині фонового електроліту;
- Дослідження електрохімічної поведінки електродних матеріалів, придатних для реалізації окисно-відновного електрода за участі медіаторної системи;
- Дослідження впливу концентрації медіаторної добавки та умов дослідження на робочий редокс-потенціал системи;
- Встановлення можливості застосування медіаторної системи для визначення вмісту відновних газів в повітряному середовищі.

Об'єкт дослідження – медіаторна система йодид/йодат.

Предмет дослідження – вплив концентрації медіатора та параметрів процесу на перебіг окисно-відновних реакцій в електрохімічній системі.

Методи досліджень. Циклічна вольтамперометрія.

Наукова новизна. Використання платини або платинованого-титану в якості інертного електроду в поєднанні з медіатором йодид/йодат формує чутливу систему, яка в залежності від концентрації медіаторної добавки дозволяє регулювати чутливість редокс-системи до низьких концентрацій

домішок з відновними властивостями. Показано, що підвищення концентрації медіаторної добавки призводить до наростання асиметрії процесів окиснення та відновлення зі збільшенням концентрації йодату переважним продуктом його відновлення стає йод I_2 , що є небажаним продуктом відновлення йодату внаслідок більш швидкого виснаження електроліту та зниження каталітичної активності електрода.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблена медіаторна система може бути використана в електрохімічних сенсорах амперометричного типу для визначення концентрації газів з відновними властивостями в повітряному середовищі. Використання перхлоратної кислоти як фонового електроліту дозволяє застосовувати дану систему за умов коливання температур та відносної вологості навколишнього середовища та працювати в широкому діапазоні потенціалів завдяки її електрохімічній стабільності.

Публікації. Відповідно до теми магістерської дисертації опубліковано тези доповіді на науково-практичній конференції «Міждисциплінарні наукові дослідження в реаліях сьогодення».

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Загальний обсяг 111 сторінок, у тому числі 10 таблиць, 41 рисунок і 1 додаток. Список використаної літератури включає 74 джерел інформації.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Проблема визначення відновних газів

В останні століття, антропогенний вплив людської цивілізації на біосферу, зріс із розвитком промисловості у світі. Робота теплоелектростанцій, заводів та фабрик, автотранспорту та підприємств із переробки природних речовин - призвели до забруднення атмосфери та гідросфери "антропогенними речовинами-забруднювачами", до яких відносять на даний момент близько 200 тисяч різних хімічних сполук. Серед цих речовин-гази з окисними та відновними властивостями : оксиди вуглецю (чадний газ, вуглекислий газ), сірковуглець, сірководень, оксиди азоту, аміак, оксиди сірки, вуглеводні, хлор- і фторорганічні сполуки та інші речовини, що перебувають у твердому, рідкому (аерозолі, зважені частинки), газоподібному стані.

Усі ці речовини, включно з оксидом сірки та сірководнем, мають свій вплив на біосферу - як правило, несприятливий, тому їх і називають "речовинами-забруднювачами". Разом із цим, оксиди сірки та сірководень які виділяються під час використання палив, мають високу хімічну активність та яскраво виражені відновні властивості. Ці гази можуть бути використані для отримання господарсько важливих : сірки та сірчаної кислоти. Отже, дана тема важлива як з точки зору захисту та моніторингу навколишнього середовища від викидів, так і з точки зору отримання сировини [1].

H_2S – газ без кольору, що супроводжується різким запахом тухлих яєць. Сірководень є легкозаймистим та отруйним, вже за дуже малих концентрацій людська нюхова система звикає до запаху та перестає його відчувати, через що інтоксикація може статися раптово. Сірководень входить до складу природних та вулканічних газів, де його вміст особливо високий. Найчастіше він є в газоподібних відходах виробництва (наприклад, у газах, що утворюються під час виготовлення віскози або під час нафтоперероблення). Газ набагато щільніший за звичайне атмосферне повітря, однак його суміш з повітрям може утворювати вибухонебезпечну реакцію. Реакція сірководню з киснем

супроводжується горінням, з утворенням оксиду сірки (IV) та води. Як правило, газоподібний H_2S діє як відновник, оскільки він може піддаватися тільки реакції окиснення, тому що атом сірки в цій сполуці перебуває в найменшому ступені окиснення (не може далі відновлюватися). Максимально разова ГДК в атмосферному повітрі H_2S - $0,08 \text{ мг/м}^3$, сірководень відноситься до 2 класу небезпечності речовин [2,3,4].

SO_2 – токсичний газ без кольору, з характерним запахом палених сірників. Він вивільняється природним чином унаслідок вулканічної активності та виробляється як побічний продукт видобутку міді та спалювання сірковмісних викопних видів палива. Діоксид сірки не є легкозаймистим та вибухонебезпечним ні в газоподібному, ні в рідкому стані.

Цей газ мало розчинний у воді, й під час розчинення утворює сірчану кислоту. Саме поєднання газоподібного оксиду сірки з молекулами води та кисню в атмосфері, призводить до утворення сірчаної кислоти, яка згодом осідає на землю під виглядом осадів від кислотних дощів або снігів. Також, оксид сірки може піддаватися реакціям як окиснення, так і відновлення, бо атом сірки в цій молекулі перебуває між найменшим і вищим ступенем окиснення. Тому, SO_2 може діяти як відновник, так і як окиснювач. Максимальна разова ГДК в атмосферному повітрі SO_2 - $0,5 \text{ мг/м}^3$, середньодобова - $0,05 \text{ мг/м}^3$. Оксид сірки відноситься до 3 класу небезпечності речовин [3,4,5].

Існуючі інструментальні та аналітичні методи газоаналізу не можливо використати як багатоточкові автоматичні системи контролю, що містять сотні чутливих перетворювачів інформації. Чутливим елементам необхідно мати – незначне енергоспоживання, прийнятну собівартість та мініатюрність, для можливості установки у важкодоступних місцях. Переліченим вимогам, відповідають сенсорні методи контролю повітря та хімічні сенсори [6,7]. Електрохімічні сенсори володіють високою швидкістю, селективністю та чутливістю. Сформований сигнал такого сенсора зручно обробляти, що дає можливість проаналізувати механізм хімічних взаємодій у аналізованому

середовищі. Перевага електрохімічного сенсору полягає у простоті користування та незначній енергоємності [8].

Зважаючи на важливість постійного контролювання небезпечних відновних газів у повітрі - рекомендовано використовувати стаціонарний, чутливий газовий сенсор, що калібрований під аналізований тип газу. Використання газоаналізатору надає можливість оперативно виявляти досліджуваний газ у певному діапазоні концентрацій, запобігаючи тим самим загрозі отруєння та забруднення навколишнього середовища.

1.2. Класифікація сенсорних систем

Хімічні сенсори являють собою датчики, в яких влаштовано два типи перетворювачів - хімічний та фізичний, які перебувають у тісному контакті між собою. Хімічний перетворювач складається з шару чутливого матеріалу, який формує селективний відгук на визначуваний компонент: він здатний відображати присутність визначуваного компонента та зміну його концентрації. Фізичний перетворювач (трансдюсер) трансформує енергію, яка виникає в ході реакції селективного шару з визначуваним компонентом в електричний або світловий сигнал. На рисунку 1.1, зображено схему влаштування електрохімічного сенсора [9].

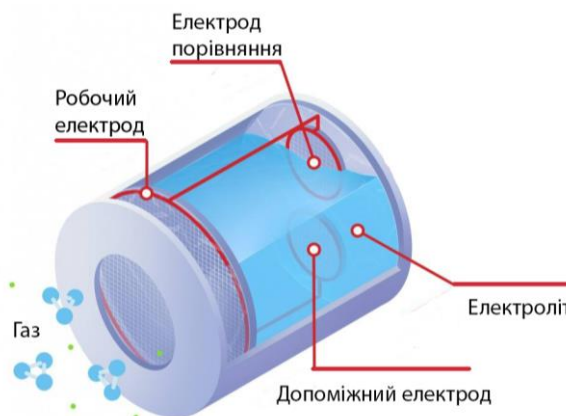


Рисунок 1.1 – Схема влаштування триелектродного електрохімічного сенсора [10].

Хімічні сенсори можуть працювати на фізичних принципах та принципах хімічних реакцій. У першому випадку вимірюється фізичний параметр (коефіцієнт поглинання або відбиття світла, маса, провідність тощо). У другому випадку аналітичний сигнал зумовлений хімічною взаємодією визначуваного компонента з чутливим шаром, який виконує функцію перетворювача [11].

Сенсори можна класифікувати відповідно до визначуваної властивості: електрохімічні, оптичні, масові та теплові. Вони призначені для виявлення і реагування на аналізовану речовину в газоподібному, рідкому або твердому стані.

В порівнянні з оптичними, масовими та тепловими датчиками, електрохімічні є особливо привабливими через свою мініатюрність, незначну енергоємність та низьку вартість. Вони займають широкий спектр важливих застосувань в області клінічних, промислових, екологічних та сільськогосподарських аналізів.

Принцип роботи електрохімічного датчику газу полягає у окисненні або відновленні цільового газу на електроді, та вимірюванні його концентрації шляхом заміру результуючого струму. Електрохімічні сенсори контролюють токсичні, нетоксичні та легкозаймисті гази, такі як : сірководень, монооксид вуглецю і т.д. [12,13].

Електрохімічні сенсори поділяються на кілька типів:

- амперометричні (вимірюють силу струму);
- потенціометричні (вимірюють потенціал);
- кондуктометричні (вимірюють питому електропровідність);
- кулонометричні (вимірюють електричний заряд).

1) Амперометричні сенсори засновані на виявленні електроактивних речовин, з використанням хімічного або біологічного методу розпізнавання. При амперометричному методі, струмовий сигнал генерується в залежності від відновлення або окислення електроактивного продукту на поверхні робочого електрода. Прикладений потенціал між робочим електродом і електродом

порівняння служить рушійною силою для реакції перенесення електронів електроактивними речовинами.

Оскільки певні молекули окислюються або відновлюються (окислювально-відновні реакції) на робочому електроді (наприклад, Pt, Au, вуглець і т.д.), електрони переносяться від аналізованої речовини до робочого електрода, або від електрода до аналізованої речовини. Напрямок потоку електронів залежить від властивостей аналіту, і його можна контролювати за допомогою величини електричного потенціалу, що накладається на робочий електрод. Якщо для робочого електрода характерний позитивний потенціал, то відбувається реакція окислення (величина сили струму залежить від концентрації електроактивних речовин – аналіту), що дифундують по поверхні робочого електрода). Аналогічно, якщо робочий електрод набуває негативного значення потенціалу, то відбувається реакція відновлення. Результуючий струм пропорційний концентрації цільового аналіту, а також він є мірою швидкості реакції перенесення електронів.

До складу амперметричних сенсорів можуть входити медіатори, тобто молекули, які здатні до переносу електронів. Медіатори можуть брати участь в окисно-відновній реакції з визначуваним аналітом і сприяти більш швидкому перенесенню електронів. В результаті чого можна працювати з низькими значеннями потенціалів, завдяки чому зменшується вплив різних перешкод на перебіг реакцій [14].

2) У потенціометричних сенсорах аналітична інформація отримується шляхом її перетворення в потенційний сигнал, який логарифмічно пропорційний концентрації (активності) досліджуваних речовин, що утворюються або споживаються під час розпізнавання.

Потенціометричні прилади вимірюють накопичення потенціалу заряду на робочому електроді порівняно з електродом порівняння в електрохімічній комірці, коли між ними протікає нульовий або незначний струм. Електрод порівняння повинен забезпечувати постійний потенціал напівелемента.

Індикаторний електрод розвиває змінний потенціал в залежності від активності або концентрації конкретного аналіту в розчині. Потенціометрія надає інформацію про активність іонів в електрохімічній реакції.

Для потенціометричних вимірювань залежність між концентрацією та потенціалом описується рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1.1)$$

Перетворювачем, який використовується в потенціометричному методі, зазвичай є газочутливий або йоноселективний електрод. Потенціометричні датчики є незамінними для польових операцій через їх високу селективність, простоту улаштування та низьку вартість. Однак, вони є менш чутливими та часто працюють набагато повільніше ніж їхні амперометричні аналоги [15,16].

3) У кондуктометрії аналітичну інформацію отримують шляхом вимірювання електропровідності електроліту, яка змінюється при зміні концентрації йонів. Іншими словами, кондуктометричне перетворення, дає інформацію про здатність розчинів електролітів проводити електричний струм між електродами. Більшість реакцій пов'язані зі зміною концентрації йонів, що може призвести до зміни електропровідності розчину або сили струму.

Зазвичай на електроди подається змінна напруга (змінний струм), яка викликає протікання струму між двома металевими електродами (зазвичай платиновими або срібними), розділеними певною відстанню. Коли в ході (біо)хімічної реакції утворюються йони або електрони, змінюється йонний склад, а також загальна провідність або питомий опір розчину.

Електрична провідність/опір розчину являє собою параметр, який вимірюється при використанні цього перетворювача; омметр (або мультиметр) використовується для вимірювання зміни провідності між металевими електродами. Провідність є лінійною функцією концентрації йонів, тому її можна використовувати для сенсорних вимірювань. Однак, така провідність є неспецифічною для певного типу іонів. На жаль, однією з основних проблем

цього методу є те, що чутливість, як правило, поступається іншим електрохімічним методам вимірювання [17].

4) В кулонометричних сенсорах, електричний струм що протікає через електрохімічний елемент, інтегрується протягом певного проміжку часу, тобто вимірюється сумарний електричний заряд, що протікає через елемент. Це дозволяє додатково відфільтрувати випадкові відхилення, підвищити чутливість сенсора, скоротити час вимірювання та енерговитрати.

Кулонометричні сенсори застосовуються здебільшого для визначення низьких концентрацій визначуваної речовини (декілька млн^{-1}). Електрохімічні схеми кулонометричних та амперометричних сенсорів майже ідентичні, вони відрізняються лише умовами проведення електролізу. Для амперометричних сенсорів характерні електроди з малою поверхнею, завдяки чому після електролізу концентрація визначуваної речовини майже не змінюється, тоді як в кулонометричних сенсорах електроди мають велику поверхню, що створює умови для повного електроперетворення визначуваної речовини в комірці. Електроди порівняння в кулонометричних сенсорах повинні забезпечувати протікання струму в електрохімічному ланцюзі тривалий час без власної поляризації, тому їх виготовляють з фольги або спечених порошків металів (Ag, Cd, Pb, Zn) які мають велику площу поверхні. Перевагою таких сенсорів є їх універсальність при визначенні різних концентрацій в поєднанні з високою надійністю, недоліком виступають - складність конструкції та висока вартість [18].

1.3. Амперометричні газові сенсори

1.3.1. Аналіз існуючого ринку амперметричних газових сенсорів

За відсутності контролю над розповсюдженням газу у повітрі, його концентрація може швидко досягати небезпечних значень, тому виникає питання моніторингу якості повітря в цілях безпеки. Найчастіше, портативні

детектори на основі електрохімічних датчиків використовують для контролю таких газів, як кисень (O_2), чадний газ (CO), сірководень (H_2S), оксид азоту (NO_2). Наприклад, компанія «MembraporAG» (Швейцарія) у 2020 році випустила електрохімічний сенсор призначений для вимірювання NO_2 в діапазоні мільярдних частинок, який оснащений пристроєм фільтрації O_3 (оскільки NO_2 та O_3 мають перехресну чутливість). Завдяки каталітичному процесу фільтрації NO_2 , цей датчик забезпечує надійне та швидке виявлення оксиду азоту продовж декількох років [19].

Також, прикладом сенсора, що широко застосовується для газового моніторингу - є чотирьохелектродний датчик 4COSH CiTiceL виробництва компанії «City Technology» (Великобританії). Він дозволяє вимірювати CO та H_2S одночасно, використовуючи один датчик та портативний прилад. Сенсор має широкий діапазон вимірюваних значень концентрацій газів: 0-500 ppm CO та 0-200 ppm H_2S , при значеннях роздільної здатності 1 ppm для CO і 0,5 ppm для H_2S , в діапазоні відносної вологості 15-90%. Важливо зазначити, що заявлена виробником втрата сигналу становить 5% на рік. Вага приладу складає всього 5 г, а розмір датчика всього $2 \times 1,6$ см.

До складу датчика входять два чутливих електроди, один для CO , а інший для H_2S . На першому чутливому електроді сірководень повністю окислюється, а CO дифундує через датчик окислюючись на другому електроді. Цей датчик отримує два окремі сигнали, по одному для кожного газу, але це не заважає вимірювати два гази за допомогою одного датчика [20].

1.3.2. Типи амперометричних газових сенсорів

Існує два типи газових амперометричних сенсорів: двоелектродні (гальванічні) та триелектродні. Найпоширенішим конструктивом амперометричного газового сенсора є триелектродний варіант, схематичне зображення якого наведено на Рис. 1.2. Досліджуваний газ надходить з

навколишнього середовища в отвір корпусу, де він дифундує через пористий фільтр та пористу мембрану (гідрофобну) на газодифузійний робочий електрод. Такий електрод, зазвичай складається з платинової черні, яка в поєднанні з політетрафторетиленом закріплюється на пористій тефлоновій мембрані, яка має приблизну товщину 0,15 – 0,20 мм, при температурі близькій до 300 °С. Вміст платинової черні в електроді складає 20 г/м², її питома поверхня знаходиться у межах 2 – 20 м²/г [21]. Допоміжний електрод та електрод порівняння виготовляються подібним чином, між ними розташовуються гідрофільні сепаратори які просочені електролітом. Такі сепаратори з'єднані між собою ємністю з електролітом. Для забезпечення зв'язку електродів та електроліту, сепаратори та електроди перебувають у стиснутому стані. Зовнішній потенціостатичний пристрій підтримує потенціал електрода порівняння на робочому електроді, зважаючи на те, що ці електроди однакові за структурою та складом, за відсутності електрохімічно активних газів - на робочому електроді не перебігатимуть електродні реакції.

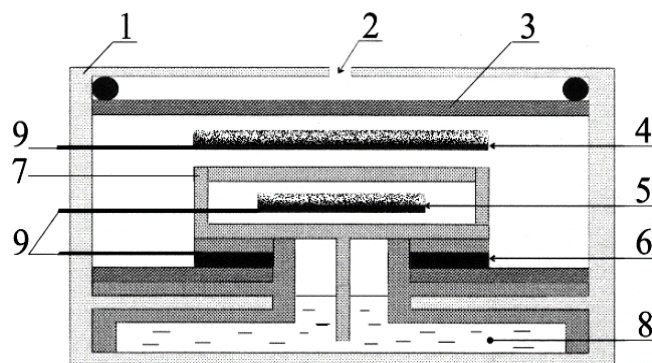
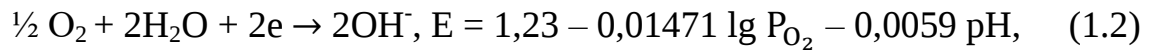


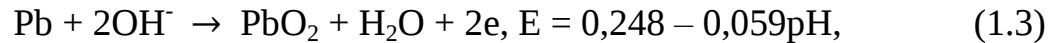
Рисунок 1.2 - Схема трьохелектродного сенсора амперометричного типу:
1 – корпус; 2 - калібрований отвір; 3 – пористий фільтр; 4 - робочий електрод на пористій мембрані; 5 – електрод порівняння; 6 – допоміжний електрод;
7 - просочені електролітом [22].

Конструкція сенсорів кисню, водню та токсичних газів вагомо відрізняється. На гальванічних сенсорах кисню [23] на робочому електроді,

який виготовлений з платинової черні, пористого срібла або золота, в лужному середовищі протікає реакція :



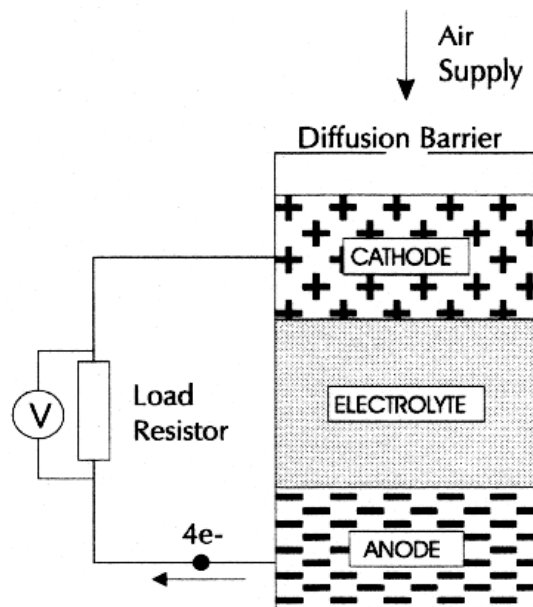
а на малополяризованому допоміжному свинцевому електроді відбувається наступний процес:



отже, сумарний процес :



На Рис.1.3 зображено схему сенсора гальванічного типу з дифузійним бар'єром у вигляді каліброваного каналу. Строк експлуатації сенсорів такого типу визначається вмістом свинцю. Вихідний сигнал для сенсорів кисню з дифузійними каналами складає 0,25 – 0,8 мА при безперервній роботі впродовж 1-2 років. Дані сенсори здатні визначати до 30% кисню у газовому середовищі, при $\tau_{0,95} \leq 10 - 15 \text{ с}$. При збільшенні струмового сигналу відбувається скорочення $\tau_{0,95}$, разом з тим зростають витрати свинцю відповідно до реакції



(1.4).

Рисунок 1.3 - Схема сенсора гальванічного типу з дифузійним бар'єром у вигляді каліброваного каналу [22].

Сенсори з дифузійним бар'єром у вигляді каліброваного каналу дуже чутливі до коливань тиску повітря, також вони мають низький температурний коефіцієнт (0,2% сигналу / °C). Сенсори гальванічного типу з дифузійним бар'єром у вигляді плівок з поліпропілену, фторопласту або поліетилену не мають чутливості до коливань тиску повітря, але вони відзначаються високим температурним коефіцієнтом (~5% сигналу / °C) для чого необхідно постійно компенсувати температурну похибку. Останній з перелічених типів сенсорів може працювати при струмах 0,05 – 0,1 мА, що підвищує термін його експлуатації від 3 до 5 років.

В триелектродних сенсорах за умови кислого середовища, на робочому та допоміжному електродах перебігають у прямому та зворотному напрямках електродна реакція [24] :



В даних умовах, потенціал водневого електрода дещо негативніший від потенціалу робочого електрода, що виключає можливість перебігу побічної реакції виділення водню. Термін експлуатації таких сенсорів більший ніж сенсорів гальванічного типу, адже їх використання не містить у собі споживання витратних речовин. Використання кислого електроліту надає можливість застосовувати триелектродні сенсори для визначення вмісту кисню у вуглекислому газі.

1.3.3. Принцип роботи амперометричних сенсорів

Сенсор містить три електроди: робочий, допоміжний та електрод порівняння, які взаємодіють через електроліт. Електроліт можна представити як резистор. Кожен електрод може бути розглянутий як ємнісний конденсатор.

Електроди містять малі резистивні компоненти, які можна вважати частиною опору електроліту [25].

Робочий електрод реагує на вимірюваний цільовий газ, окислюючи або відновлюючи його. При цьому генерується струм пропорційний за величиною концентрації газу, який визначається завдяки допоміжному електроду.

Принцип роботи амперометричного датчика

Електрохімічний сенсор газу (Рис.1.4) містить мембрану і два або три електроди, що контактують з електролітом. Сам датчик є абсолютно герметичним. Газ потрапляє всередину датчика через мембрану, яка обмежує швидкість надходження газу, впливаючи тим самим на його чутливість. Коли газ потрапляє на робочий електрод (WorkingElectrode, WE), відбувається або реакція окислення (віддача електронів) для газів CO, H₂S, SO₂ і NO, або реакція відновлення (приєднання електронів) для газів O₂, NO₂ і Cl₂.

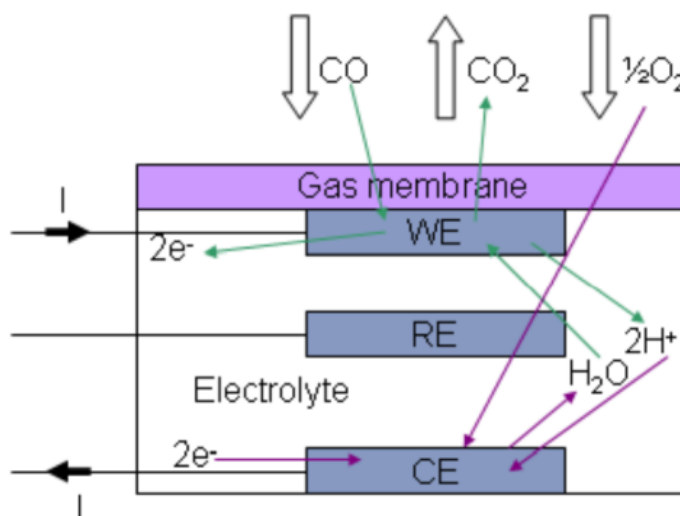
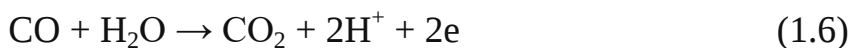


Рисунок 1.4 - Принцип роботи триелектродного амперметричного сенсора монооксиду вуглецю [25].

Якщо на поверхні WE відбувається реакція окислення, то на поверхні допоміжного електроду (CounterElectrode, CE) відбувається зворотна реакція відновлення [25,26].

Наприклад, у сенсорі для виявлення чадного газу (Рис.1.4) на поверхні робочого електрода WE відбувається реакція окислення:



Відповідно, на електроді СЕ відбувається реакція відновлення:

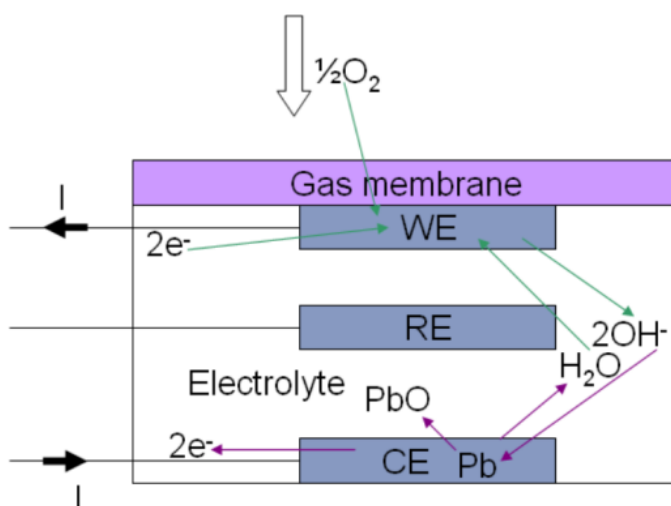


Рисунок 1.5 – Конструкція сенсора кисню [25].

У випадку сенсора сенсора кисню (Рис. 1.5), частина заряджених частинок мігрує через електроліт, у результаті чого на одному з електродів за рахунок надлишку електронів утворюється негативний заряд, а на іншому - позитивний. Якщо між електродами WE і CE увімкнути електричний ланцюг, який у найпростішому випадку може являти собою звичайний резистор, то по ньому починає протікати струм.

У випадку датчика CO через електроліт від WE до CE мігрують протони H^+ , тоді як негативно заряджені електрони рухаються по зовнішньому ланцюгу від WE до CE. По суті, датчик генерує струм, що протікає від CE до WE. Саме тому такі датчики також називаються амперометричними.

Струм, що генерується в процесі цієї хімічної реакції, пропорційний концентрації газу [26].

Таким чином, за наявності в повітрі контрольованого газу через електрод CE тече струм, який змінює потенціал на межі поділу "електрод/електроліт". Для підтримання стабільної різниці потенціалів між електродом WE та

електролітом, до деяких датчиків додають третій електрод, через який струм не тече (тобто, на його поверхні не відбувається жодних хімічних реакцій). Цей електрод називається електродом порівняння (Reference Electrode, RE).

1.5. Приклади амперометричних біосенсорів.

Проблема селективності сенсора та шляхи її вирішення

Амперометричні біосенсиори функціонують завдяки струму, що виробляється при подачі потенціалу між двома електродами. Вони, як правило, мають час відгуку, динамічний діапазон та чутливість, і є подібними до потенціометричних біосенсорів. Найпростіші амперометричні біосенсиори, що широко використовуються, містять в своїй будові кисневий електрод Кларка (рис.1.4) [27,28].

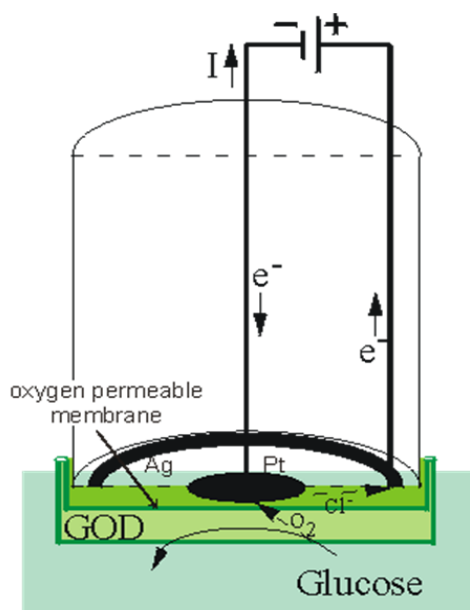
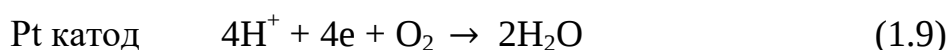


Рисунок 1.6 - Принцип роботи амперметричного біосенсора для визначення глюкози, з використанням біокаталізатора глюкозооксидази (GOD) [29].

Електрод Кларка - це двоелектродний сенсор гальванічного типу, який складається з платиного катода, на якому відновлюється кисень, і малополяризованого срібного анода, які занурені у розчин KCl. Коли на платиновий катод подається потенціал -0,6 В по відношенню до електрода Ag/AgCl - виникає струм, який пропорційний концентрації розчиненого кисню.

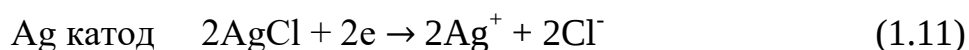
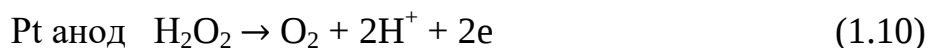
Зазвичай, обидва електроди занурені в розчин насиченого хлориду калію і відокремлені від основного розчину киснепроникною пластиковою мембраною (наприклад, тefлон, політетрафторетилен) [30].

Відбувається перебіг наступних реакцій:



Ефективне відновлення кисню на поверхні катода призводить до того, що концентрація кисню на його поверхні практично дорівнює нулю. Швидкість цього процесу електрохімічного відновлення залежить від швидкості дифузії кисню з об'єму розчину до поверхні електроду, яка в свою чергу залежить від градієнта концентрації, отже від об'ємної концентрації кисню. Зрозуміло, що лише незначна частка кисню присутнього в об'ємі, витрачається на цей процес; кисневий електрод вимірює швидкість процесу, який далекий від рівноваги, тоді як йоноселективні електроди використовуються в умовах, близьких до рівноважних. Це призводить до того, що кисневий електрод набагато чутливіший до змін температури, ніж потенціометричні датчики. Типовим застосуванням цього простого типу біосенсорів є визначення концентрації глюкози за допомогою іммобілізованої глюкозооксидазної мембрани [31, 32].

Альтернативним методом визначення швидкості цієї реакції є безпосереднє вимірювання швидкості утворення пероксиду водню шляхом подачі потенціалу +0,68 В на платиновий електрод по відношенню до Ag/AgCl електроду:



Основною проблемою біосенсорів є залежність результату вимірювання від концентрації розчиненого кисню та забезпечення селективності кожному з вимірювальних каналів. Складність завдання полягає у тому, що датчик має

бути селективним як відносно невимірюваних компонентів в контрольованому повітряному середовищі, так і селективним відносно вимірюваного газу. Це може бути подолано шляхом використання медіаторів, які переносять електрони безпосередньо на електрод, минаючи стадію відновлення кисневого субстрату та підвищують селективність сенсора.

Селективність амперометричного сенсора, інакше кажучи його здатність продукувати струм під дією конкретного газу у газовій суміші, характеризується потенціалом робочого електрода та його типом, природою електроліту, та наявністю певного фільтра через який визначуваний газ потрапляє в амперометричний сенсор. Застосування індикаторних електродів з платинової черні (що гідрофобізовані політетрафторетиленом) може значно підвищувати селективність сенсора при визначенні відновних газів які мають низьку розчинність у водних електролітах, CO та H_2 . Вготовляють такі електроди зазвичай з оксидів металів, вуглеграфітових матеріалів, тощо. За відсутності гідрофобізації платини на електроді з платинової черні, відбуваються селективні реакції за участі газів з відновлювальними властивостями та високою розчинністю в електролітах - H_2S , SO_2 . Керування селективністю амперометричного сенсора шляхом вибору потенціалу робочого електрода та електроліту залежить від його корозійної стійкості та побічних процесів, що визначають фоновий струм. Селективність амперометричного сенсора можна збільшити за рахунок застосування зовнішніх фільтрів (за умови, що фільтр не поглинатиме визначувальний газ) які виступають в ролі додаткових дифузійних опорів, тим самим знижуючи роздільну здатність сенсора [33, 34].

За принципом дії, фільтри можна умовно поділити на 2 типи: ті, що здатні адсорбувати зайві компоненти з досліджуваного середовища та ті, що з'єднують зайві компоненти у нелеткі сполуки. Перший тип має триваліший термін експлуатації, адже за відсутності зайвих компонентів відбувається десорбція цих речовин в навколишнє середовище. Другий тип – ефективніший, але термін експлуатації таких фільтрів значно менший. В таблиці 1.1 наведено

фільтри, застосування яких підвищує селективність сенсора для певного типу газу.

Таблиця 1.1. Фільтри амперметричних сенсорів для видалення заважаючих газів [33].

Марка фільтру	Визначуваний газ	Виділені гази
MS – 150	H ₂ S	SO ₂ , NO ₂ , Cl ₂ , HCl
MS – 50	H ₂ S, NO ₂ , Cl ₂	SO ₂
MS – 170	NO ₂ , Cl ₂	SO ₂ , H ₂ S, HCN, HCl
FB – 166	SO ₂	NO ₂ , Cl ₂ , HCl
FB – 170	SO ₂	H ₂ S
158	CO	NO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, HCN
MS – 100	CO	алкоголь, альдегіди

Застосування складніших пристроїв, наприклад мультисенсорних систем з комп'ютерною обробкою сигналів на кількох різнотипних сенсорах, підвищує селективність аналізуючої системи [35].

1.6. Медіаторні системи в амперметричних газових сенсорах

Медіаторна система в амперметричних газових сенсорах є раціональним рішенням щодо швидкості та якості відгуку датчика та строку його експлуатації. Схема участі медіатора у процесі переносу електронів від електрода до аналізованої речовини зображена на Рис.1.5. [36,37].

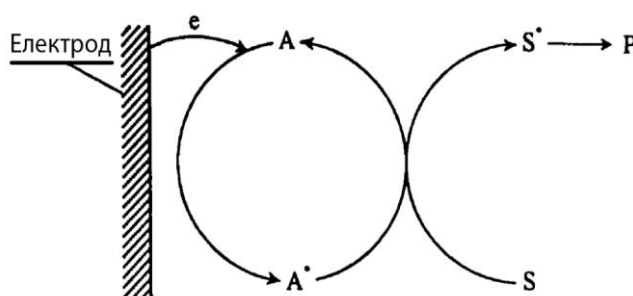


Рисунок 1.7 – Схема електрохімічних перетворень
за наявності медіатора А [38].

Застосування медіаторних процесів передбачає взаємодію між медіатором та електродом з утворенням активних частинок A^* . Потім слідує гомогенна стадія переносу електрону в об'ємі розчину від А до S або навпаки. Ця взаємодія призводить до утворення відновлених (окислених) продуктів реакції, в той час як медіатор регенерується і знов вступає в електродну реакцію. Вимірюваний струм за своєю природою є каталітичним струмом, виникнення якого обумовлено протіканням окисно-відновної реакції між активною формою медіатора A^* та субстратом S, при тому що швидкість реакції залежить від швидкості перетворення S^* в продукт P:



Протікання медіаторних реакцій при визначенні потрібної речовини можливе при дотриманні наступних умов :

- Окислення та відновлення субстрату протікає термодинамічно обернено.
- Швидкість реакції, що призводить до утворення кінцевих продуктів, дуже висока, так що активна форма медіатора в конкурентних реакціях не зникає.
- Потік речовини в зону електродної реакції визначається швидкістю дифузії.

Також, обираючи медіатор слід враховувати інші критерії: структурні, електрохімічні, еквівалентності електронного обміну, термодинамічні та кінетичні [39].

Перший критерій обумовлює відповідність структури субстрату структурі медіатора. Електрохімічний критерій пов'язаний з потенціалами протікання електрохімічних реакцій. Для близьких за природою та структурою

медіаторів, ефективність процесів росте зі зменшенням величини $\Delta E_{AS} = E_{S/S^*} - E_{A/A^*}$. Критерій еквівалентності електронного обміну потребує еквівалентного обміну електронами між A^* та S .

Термодинамічний критерій встановлює необхідність негативної зміни вільної енергії в результаті перетворення системи. Кінетичний критерій вказує на переважне перетворення тих речовин, які утворюють нестійкі проміжні продукти при перенесенні електронів, тобто тих, які перетворюються найшвидше [40].

Механізм перебігу гомогенної реакції $A^* \leftrightarrow A + S^*$ може бути різним. Якщо редокс пара A/A^* виконує функцію перенесення електронів, то це означає що відбувається явище гомомедіаторної системи, тобто обмін електронами між A^* та S відбувається за зовнішнім механізмом. Якщо ж в ході реакції медіатор одночасно з'єднує субстрат в аддукт A^*S , який потім розкладається з регенерацією A , то це означає, що відбувається явище хімічного каталізу або формування гетеромедіаторної системи. У випадку хімічного каталізу перенос електронів здійснюється за внутрішнім механізмом.

Одним з яскравих прикладів використання медіаторної системи для визначення відновних газів виступає розробка кафедри електрохімії на базі Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського», де в якості редокс-системи застосовували Fe^{2+}/Fe^{3+} , I^-/HIO_3 , $Cr^{3+}/HCrO_4^-$, які призвели до стабілізації швидкості окиснення SO_2 , а збільшення закладки оксиду металу в пористому електроді призводить до подвійного збільшення швидкості окиснення SO_2 [41].

1.7. Вплив зовнішніх факторів на роботу сенсора

Температура

Електрохімічні сенсори досить чутливі до температури. Сенсори мають складну залежність від температури, вихідний сигнал сенсора зростає з

підвищенню температури. Загалом, найнижча температура при якій датчик буде функціонувати належним чином протягом тривалого періоду часу, становить 0°C . Але це твердження не має відношення до кислих електролітів, тому що вони не замерзають та дозволяють працювати при температурі приблизно

-40°C . Як правило, сенсори містять чутливий датчик температури, який використовується для компенсації температурного коливання. Однак, краще підтримувати температуру зразка стабільною, або, для максимальної точності, калібрувати і експлуатувати датчик при одній і тій самій температурі [42].

Вологість

Вологість зовнішнього середовища має вплив на покази датчиків. При зміні відносної вологості, концентрація електроліту в сенсорі змінюється, щоб прийти в рівновагу з навколишнім середовищем. Наприклад, якщо концентрація електроліту відповідає 70%, а сенсор знаходиться в середовищі із вологістю 90%, то він почне поглинати із зовнішнього середовища вологу, збільшуючи при цьому об'єм електроліту в сенсорі. Величина збільшення об'єму електроліту визначається конструктивними особливостями сенсора і тривалістю перебування його в умовах високої вологості (особливо близької до 100% -дощ, туман). Однак, безперервна експлуатація при відносній вологості нижче 15% або вище 90% може змінити вміст води в електроліті, що вплине і на сигнал датчика. Умови високої вологості можуть призвести до накопичення надмірної кількості води і створення витоку в деяких конструкціях. В умовах низької вологості датчик може пересохнути. В сухих умовах, вміст кислоти в електроліті може підвищуватися викликаючи процес кристалізації (таке явище можливе для низьких температур, коли розбавлення кислоти приводить до збільшення температури кристалізації електроліту) або підвищення в'язкості [42].

Загалом, умови високої температури та низької вологості, ймовірно, призведуть до скорочення терміну служби датчика, хоча його чутливість також

може змінюватися від циклічної зміни відносної вологості повітря в залежності від пори року.

Тиск

Термодинамічні характеристики електрохімічних датчиків майже не залежать від зміни тиску, однак, зміна останнього змінює концентрацію (моль/см³) аналізованого газу, і це лінійно відображається на сигналі датчика. Тиск в межах нормального діапазону навколишнього середовища мінімально впливає на роботу електрохімічних сенсорів. Важливо тримати датчик в межах одного і того ж тиску, оскільки раптовий перепад його значень в середині датчика може призвести до пошкодження його дифузійної мембрани та виклику хибних збуджень [26].

1.8. Вибір електроліту, медіатора та електроду

Вибір електроліту

Роль електроліту полягає в тому, щоб транспортувати заряд всередині датчика, забезпечувати контакт з усіма електродами, розчиняти реагенти та продукти для ефективного транспортування, а також бути хімічно та фізично стабільним за будь-яких умов роботи датчика. Приклади електролітів, що найчастіше використовуються: водні електроліти, такі як сірчана кислота, гідроксид натрію і хлорид калію; неводні електроліти – пропіленкарбонат з перхлоратом літію; і тверді електроліти – полімер Nafion у вологому стані і, для високотемпературних датчиків - цирконій, стабілізований ітрієм або YSZ, суміш глинозему та NASICON.

Для застосування в амперометричному газовому сенсорі розчину електроліту, він повинен підтримувати реакції як на допоміжному електроді, так і на робочому, формувати стабільний потенціал з електродом порівняння, бути сумісним з матеріалами конструкції та бути стабільним протягом тривалого часу за різних умов експлуатації. У деяких випадках, для заміни рідких електролітів, з метою підвищення в'язкості, зниження швидкості випаровування та протистояння витоку електроліту з сенсорних пристроїв,

використовуються гідрогелі або заповнення в середині пористої матриці полімером.

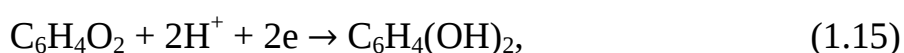
Полімери або гідрогелі можуть запобігти випаровуванню електроліту підчас виготовлення сенсора, особливо для мікросенсорних пристроїв, де використовується дуже мала кількість електроліту. Тверді електроліти (полімери та високотемпературні йонні матеріали) дозволяють виготовити твердотільний сенсор, що повністю виключає небезпеку витоку рідких електролітів. Для досягнення достатньої йонної провідності можуть знадобитися підвищені робочі температури. Високотемпературна робота може бути перевагою для експлуатації в суворих умовах, в системі управління двигуном внутрішнього згоряння або для моніторингу вихлопних газів [42].

Вибір медіатора

В якості редокс-каталізаторів для медіаторних реакцій використовують солі та комплекси металів, галогени в різних ступенях окислення, електрохімічно генеровані йон-радикали та катіони (аніони), які є достатньо стабільними в окисленій та відновленій формах. Слід звертати увагу, що життя активної форми медіатора є одним з основних факторів, які визначають ефективність каталітичного процесу.

Медіатор повинен мати низький окисно-відновний потенціал та високу константу швидкості електрохімічної реакції. Остання вимога висунута задля того, щоб сигнал біосенсора не лімітувався кінетикою електродних процесів. Також, медіатор має бути нетоксичним та не має залежати від pH середовища. Відновлений медіатор не повинен реагувати з киснем. При дотриманні усіх висунутих вимог, можна отримати амперометричний біосенсор з аналітичними властивостями, який зможе працювати у реальних умовах впродовж тривалого часу [42,43].

Наприклад, добре відома система хінон-гідрохінон, в основі роботи якої лежить рівноважна реакція:



потенціал якої описується рівнянням:

$$E_{x/x\Gamma} = E_{x/x\Gamma}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_x a_{H^+}^2}{a_{x\Gamma}} \quad (1.16)$$

Це яскравий приклад так званого «складного окисно-відновного» електрода, якими можна користуватися як індикаторними для вимірювання рН. Зазвичай, для цього беруть електрод, який інертний до системи хінон-гідрохінон. В розчин, де збираються вимірювати рН, вводять еквімолярну суміш хінону й гідрохінону. Якщо приймати, що відношення активностей дорівнює відношенню концентрацій, тоді:

$$\frac{c_x}{c_{x\Gamma}} = \frac{a_x}{a_{x\Gamma}} = 1, \quad (1.17)$$

а рівняння (1.16) спрощується до:

$$E_{x/x\Gamma} = E_{x/x\Gamma}^0 + b_0 \frac{RT}{2F} \lg_{H^+} = E_{x/x\Gamma}^0 - b_0 \text{pH}, \quad (1.18)$$

Потенціал такого електрода визначатиметься відповідно до значення рН розчину, на платиновому електроді [44].

Також, для визначення хлору розповсюдженими стали сенсори, в електроліті яких відбуваються редокс перетворення, за рахунок окиснення йонів броміду або водню абсорбованим хлором, з подальшим їх відновленням на нерозчинному робочому електроді [45 - 47]:

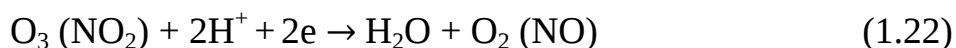


Визначення оксиду сірки засновано на анодному окисненні SO_2 та SO_3 на каталітично - активних електродах, що покриті PbO_2 . Мембранні амперометричні сенсори з тонким шаром каталізатору, який осаджений на поверхні електрода, дають швидкий відгук на CO :

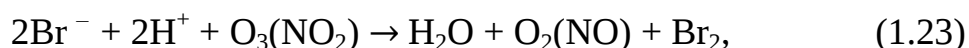


Йод відновлюється на некаталітичних електродах (гладка платина, вуглець) до йодид йону, при цьому O_2 та інші речовин не заважають визначенню CO [18].

Відомі сенсори для визначення діоксиду азоту та озону засновані на реакції відновлення цих газів на робочих електродах які виготовлені з дорогоцінних металів:



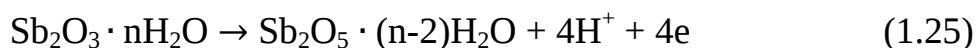
В якості електроліту в таких сенсорах застосовується кислий розчин LiBr, а в якості робочого електрода – модифікований пористий титан. У цій системі йони бромю виступають медіатором, тобто продукують реакцію :



з подальшою електродною реакцією на пористому титані, що використовується у якості індикаторного :



На допоміжному електроді перебігає анодна реакція:



З реакцій (1.23), (1.24) та (1.25) можна зробити висновок, що сумарний процес у таких сенсорах полягає у відновленні озону або діоксиду азоту на робочому електроді, з утворенням кисню або оксиду азоту, та відповідно процес окиснення Sb(III) до Sb(V) на допоміжному електроді [48, 49].

Вибір електрода

Основним завданням, при дослідженні будь-якої електрохімічної системи – є вибір робочого електрода. На сьогоднішній день, вибір електродного матеріалу ґрунтується на його електрохімічних та

електрокаталітичних властивостях, а також на його стабільності та технологічності [42].

Як правило, робочий електрод виготовляється з дорогоцінного металу, такого як платина або золото, який володіє високою корозійною стійкістю та здатен створювати певну межу поділу з електролітом в комірці. Якщо електрод є пористим (наприклад Pt /Ti або RuO_2/Ti) він забезпечує ефективну дифузію газової фази до поверхні електрод/електроліт. Саме дорогоцінні метали, як правило, демонструють високу стабільність при потенціалах поляризації, які можуть бути корозійними для інших металів, і є відмінними каталізаторами для багатьох каталітичних реакцій [50].

Вуглець (включаючи графіт) та склоподібний вуглець, також є популярними матеріалами для виготовлення робочих електродів. Враховуючи сучасний рівень розвитку технологій, багато хто навіть використовує керамічні електроди та електроди на основі полімерів. Наприклад, найпоширеніший сенсор CO використовує чорну платину, закріплену на пористій мембрані з політетрафторетилену.

Допоміжний електрод - також повинен бути стабільним в електроліті і ефективно продукувати електродну реакцію на допоміжному електроді, протилежну реакції аналіту. Допоміжний електрод повинен генерувати стабільний потенціал в електроліті, бути сумісним з іншими складовими сенсорної системи і, як правило, не бути чутливим до температури (T), тиску (P), відносної вологості (RH) або наявності інших забруднювачів та реагентів в сенсорній системі. Ці вимоги в більшості відносяться до допоміжного електрода двоелектродного гальванічного сенсора. Платиновий електрод дуже часто використовується в якості допоміжного в амперометричних газових сенсорах. Для допоміжного електроду триелектродного сенсора вимог до стабільності потенціалу немає, для даної системи вимога до стабільності потенціалу відноситься до електроду порівняння.

Електрод порівняння має підтримувати постійний електрохімічний потенціал робочого електрода під час вимірювання. По відношенню до

електроду порівняння, електронна схема потенціостата підтримує постійним електрохімічний потенціал робочого електрода під час вимірювання. Для цього зазвичай використовується хлор-срібний або ртутно-сульфатний електрод порівняння, які мають постійний, гарно відтворюваний потенціал. Допоміжний електрод в двоелектродному сенсорі може виконувати, також, роль електрода порівняння в триелектродному сенсорі.

Таблиця 1.2 - Приклади електродних реакцій для водного електроліту.

Амперометричні газові сенсори [42]

Цільовий газ	Електродна реакція
H ₂	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
CO	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
NO ₂	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
NO	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
SO ₂	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Відповідно до аналізу літературних даних, була сформована ідея розробки чутливої медіаторної системи, з використанням добавки йодид/йодат на різних електродних матеріалах. Дана система може бути застосована для визначення концентрації відновлювальних газів в повітряному середовищі і дозволить реалізувати сенсор амперометричного типу підвищеної чутливості за рахунок меншої перенапруги редокс-процесів за участі медіаторної добавки.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика експериментального дослідження медіаторної системи

В роботі використовували наступні електродні матеріали : пластинчасті титан та платина (з площею поверхні 8 см^2 та 2 см^2); спресований електрод з порошкоподібного титану марки ПТЕМ, з питомою поверхнею $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$, на який термічно нанесено каталітично активні покриття RuO_2 (15 мг Ru/ 1г Ti) та Pt (50 мг Pt/ 1г Ti). Площа пористого електроду становила $3,53 \text{ см}^2$, орієнтовна пористість 20-30%.

Попередня підготовка пластинчастої платини, полягала у травленні в розчині 5М HCl (близько 10-15 хвилин, до утворення блискучої сріблястої поверхні), з промиванням у проточній та дистильованій воді. Аналогічно, попередня підготовка пластинчастого титану полягала у травленні в 30%-му розчині H_2SO_4 (впродовж 10-15 хвилин, для видалення блакитного оксидного шару з поверхні металу), з подальшим промиванням у проточній та дистильованій воді.

Фоновим розчином було обрано перхлоратну кислоту з концентрацією 5 моль/л ($\text{pH} -0,77$), яка характеризується високою електропровідністю та сталістю активності води в широкому діапазоні температури та вологості навколишнього середовища.

На основі розчину перхлоратної кислоти було приготовлено робочі електроліти з різною концентрацією медіаторної добавки, якою слугувала сіль NaIO_3 – 0,2 моль/л; 0,02 моль/л; 0,002 моль/л та 0,0002 моль/л. Усі розчини готувались із використанням реактивів кваліфікації не нижче "ч.д.а." та з використанням дистильованої води.

Дослідження електрохімічної поведінки медіаторної системи та електродних матеріалів проводилось з використанням класичної триелектродної схеми (рис. 2.1).

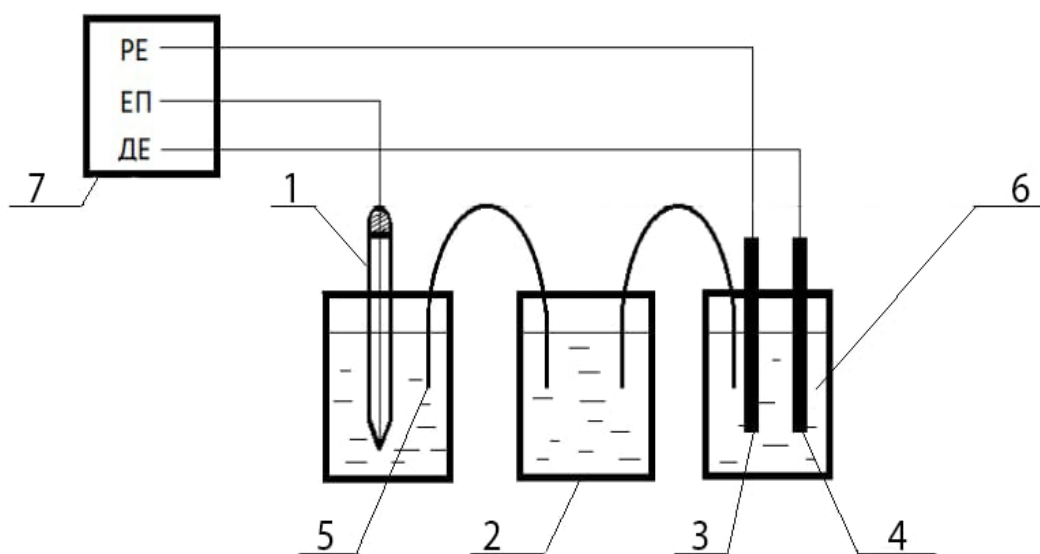


Рисунок 2.1 – Загальна схема експериментальної установки:

- 1 - електрод порівняння; 2 – проміжний стаканчик; 3 – робочий електрод;
 4 – допоміжний електрод; 5 – йонний місток; 6 – робочий розчин;
 7 – потенціостат.

В якості електроду порівняння в електрохімічній системі було використано – ртутно-сульфатний електрод порівняння, оскільки він володіє постійним та добре-відтворюваним потенціалом. Стандартний потенціал ртутно-сульфатного електроду складає $+0,614$ В. Значення потенціалів в дисертації представленні згідно водневої шкали.

Досліди проводили методом циклічної вольтамперометрії в умовах лінійної розгортки потенціалу. Приладом для вимірювань слугував одноканальний потенціостат марки - PGStat500n, в комплексі з комп'ютерною програмою. Перед зняттям поляризаційних кривих, досліджувану струмопровідну основу витримували певний час у електроліті, до встановлення стаціонарного потенціалу (дрейф потенціалу не більше 1 мВ/хв).

Дослідження проводились в розчинах з різною концентрацією медіаторної добавки, та різними швидкостями розгортки потенціалу: 5 мВ/с - 100 мВ/с. З метою попередження накопичення продуктів електрохімічних перетворень в порах електроду, дослідження проводили в порядку збільшення

концентрації робочого розчину. Діапазон в якому проводили катодну та анодну поляризацію становив $\pm 0,6$ В від стаціонарного потенціалу струмопровідної основи. Дослідження в режимі циклічної вольтамперометрії проводили до моменту співпадіння струмів на різних циклах (зазвичай 4-5 циклів).

Усі досліди було проведено за температури 15 - 18 °С.

2.2. Методика створення та випробовування експериментальних зразків сенсорів

Отримані результати по електрохімічній поведінці розчинів йодату натрію в 5 моль/л перхлоратній кислоті були використані при створенні експериментальних зразків сенсорів для визначення відновних газів в повітрі. Були виготовлені електрохімічні комірки, які різнилися складом електродних матеріалів робочого електроду. В якості електроліту використали розчин 0,02 моль/л йодату натрію в 5 моль/л перхлоратній кислоті. Електрохімічні комірки сенсорів виготовляли послідовним пресуванням порошкових сумішей функціональних шарів в єдиний блок. Електрохімічні комірки включали електрод порівняння 1, робочий 5 і допоміжний електроди 3 (рис.2.2, а).

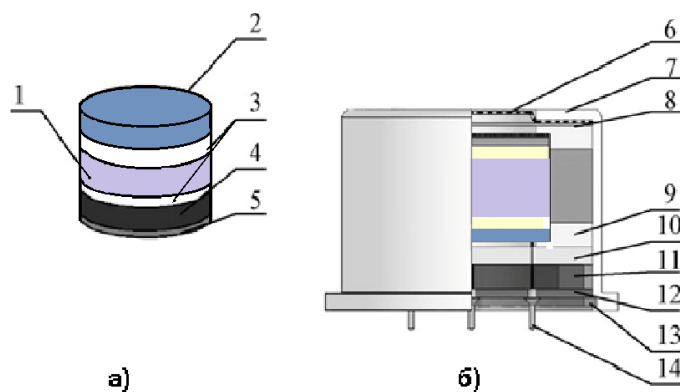


Рисунок 2.2 – Триелектродна електрохімічна комірка (а) та будова сенсора (б) :

1 – електрод порівняння; 2 – допоміжний електрод; 3 – сепаратор; 4 – титановий підшар; 5 – робочий електрод; 6 – металева захисна сітка; 7 – корпус;
8 – дифузійна пориста діафрагма; 9 - поліетиленова обійма; 10 – диск з діелектрика; 11 – гумове кільце; 12 – монтажна плата; 13 – стопорне кільце;
14 – штекер.

Робочі електроди електрохімічних комірок включали 0,2 г порошку титану, активованого платиною (20 мг Pt/гTi) або діоксидом рутенію (75 мг RuO₂/гTi), що напресовувалися на пористий титановий електродний колектор **4**, який включав 0,3 г порошку титану. Також, були виготовлені комірки сенсорів де в якості матеріалу робочого електроду застосовувався порошок титану (0,4 г). Електрод порівняння **1** до свого складу включав суміш порошоків діоксиду мангану (0,35 г), титану (3,5 г) та силікагелю (0,05 г). В якості допоміжного **2** електроду використали 0,5 г порошку титану, активованого діоксидом рутенію (75 мг RuO₂/гTi). Електроди розділялися сепаратором **3**, до складу яких входить порошок фторопласту та силікагель у масовому співвідношенні SiO₂:ФТ-4 = 1:2.

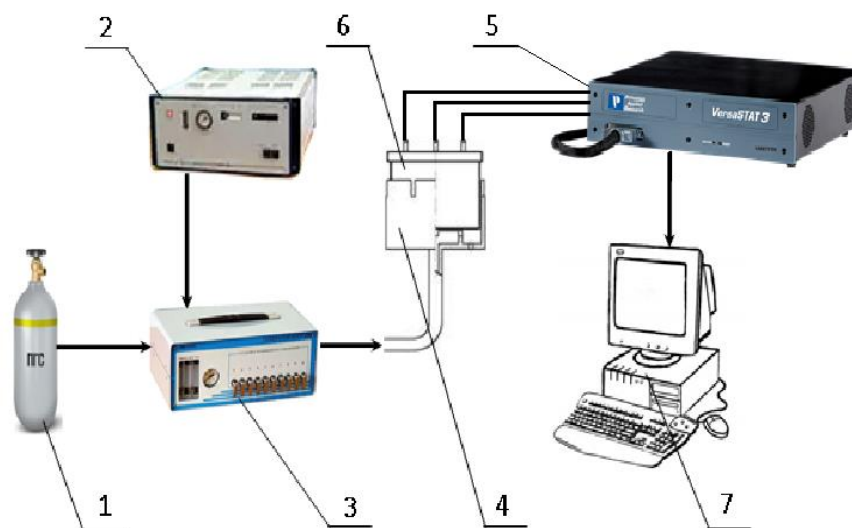
Після виготовлення комірку просочували в розчині електроліту і монтували у пластиковий корпус уніфікованої серії сенсорів, розробленої на кафедрі ТЕХВ КПІ імені Ігоря Сікорського (рисунок 2.2, б). При монтажу електрохімічну комірку встановлювали між фіксуючими поліетиленовими обоймами **9** з титановими струмовідводами і розташовували в полімерному корпусі **7**. В вікні корпусу встановлено захисну металеву сітку **6** та газопроникну діафрагму **8** з пористого фторопласту. Електрохімічну комірку фіксували корпусі за допомогою диску із діелектрика **10**, герметизуючого гумового кільця **11**, монтажної плати **12** і стопорного кільця **13**. Титанові струмовідводи з'єднані зі штекерами **14** на монтажній платі.

При випробуваннях електрохімічний сенсор розміщували в дослідній установці на позиції **7** (рис.2.3) та під'єднували за допомогою спеціального кабелю до потенціостату «VersaSTAT 3».

Випробування експериментальних зразків сенсорів було проведено на установці, схема якої наведена на рисунку 2.3. Вихідний газ з відомою концентрацією із балона **1** надходив на вхід генератора 655ГР-05 **3** на який від джерела «чистого повітря» **2** подавали очищене повітря як газ-розбавлювач. Від генератора газоповітряну суміш із заданою концентрацією газового компоненту подавали в адаптер **4**. Концентрацію газу в суміші змінювали дискретно за

допомогою перемикання клапанів, що знаходяться на лицевій панелі генератора. Електрохімічний сенсор **6** з'єднували гнучкими провідниками з потенціостатом «VersaSTAT 3» **5**, з виходу якого цифровий сигнал поступав на персональний комп'ютер **7**, де за допомогою відповідного програмного забезпечення відбувалось його реєстрація.

Для випробувань були використані балони з повірочними газовими сумішами на основі азоту, кожна з яких містила: HCN – 198 ppm (222 мг/м³), H₂S – 960 ppm (1363,2 мг/м³), SO₂ – 211 ppm (561,26 мг/м³), NO – 762 ppm



(960,120 мг/м³), CO – 869 ppm (1012 мг/м³).

Рисунок 2.3 – Схема установки для випробування електрохімічних сенсорів :

1 – балон з повірочною газовою сумішшю; 2 – джерело «чистого повітря» 950ГЧ 05; 3 – генератор 655ГР-05; 4 – адаптер; 5 – потенціостат «VersaSTAT 3»; 6 – сенсор; 7 – персональний комп'ютер

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фоновим розчином слугувала перхлоратна кислота (HClO_4) концентрацією 5 моль/л, в якій за анодної поляризації можливою є реакція утворення кисню за рахунок окислення молекули води :



Рівноважний потенціал реакції описується рівнянням:

$$E_p = E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}} + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad (3.2)$$

або в спрощеному вигляді:

$$E_p = 1,23 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = 1,23 - 0,059 \text{pH} = 1,27 \text{ В}. \quad (3.3)$$

де E_p – рівноважний потенціал кисневого електроду в 5М HClO_4 (рН -0,77);

$E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}}$ – стандартний потенціал кисневого електрода в кислому середовищі, $E = 1,23 \text{ В}$

Катодна поляризація може приводити до виділення водню за рахунок реакції розряду йонів водню :



рівноважний потенціал якої розраховується за рівнянням

$$E_p = E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (3.5)$$

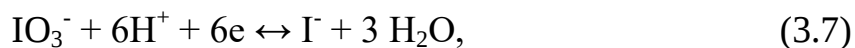
або в спрощеному вигляді:

$$E_p = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH} = 0,045 \text{ В}. \quad (3.6)$$

де E_p – рівноважний потенціал водневого електроду в 5М HClO_4 (рН -0,77);

$E^0_{2H^+/H_2}$ – стандартний потенціал водневого електроду в кислому середовищі.

В якості медіатора було використано сіль – йодат натрію ($NaIO_3$), зворотні окисно-відновні перетворення якого відбуваються за реакцією :



рівноважний потенціал якої може розрахований як

$$E_p = E^0_{I^-, H_2O / IO_3^-, H^+} + 2,3 \frac{RT}{4F} \lg \frac{a_{I^-} p_{H_2O}}{a_{IO_3^-} a_{H^+}} \quad (3.8)$$

або в спрощеному вигляді:

$$E_p = 1,085 + 0,059 \lg \frac{a_{I^-}}{a_{IO_3^-} a_{H^+}} = 1,085 - 0,059 pH = 1,13. \quad (3.9)$$

де E_p – рівноважний потенціал реакції в 5М (рН -0,77);

Стандартний електродний потенціал реакції складає $E^0 = 1,085$ В [51].

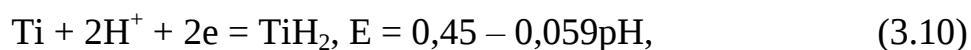
3.1. Електрохімічна поведінка титанової основи

Значною проблемою створення електрохімічних пристроїв є вибір струмопровідних електродних матеріалів, стійких в використовуваних розчинах електролітів та за умов експлуатації. Потенційно привабливим в якості струмопровідної основи є титан, який має високі механічні характеристики, що порівняно мало залежать від температури і значно – від чистоти самого сплаву [52]. Титан має високу корозійну стійкість завдяки утворенню на поверхні щільних пасивних оксидних плівок, і у більшості технологічних середовищ швидкість його корозії не перевищує 0,05 мм/рік, при цьому зменшення активності води в розчинах супроводжується зростанням швидкості корозії титану [52, 53].

Відповідно до літературних даних, що переважно відносяться до компактного металу, титан у розчинах перхлоратної кислоти має значну корозійну стійкість, при цьому поверхня титану вкривається суцільним фазовим шаром оксидів, близьких за складом до TiO_2 [53, 54].

Електрохімічна поляризація титанового електрода призводить до встановлення в анодному діапазоні потенціалів 0,3 – 1,8 В незначних струмів (рис.3.1), які свідчать про утворення оксидної плівки.

Зростання струмів при $E > 1,8 \text{ В}$ обумовлено реакцією виділення кисню (3.1) та потовщенням оксидної плівки на титановій основі. На зворотному ході поляризаційної кривої в області потенціалів від 1,8 В до 0,5 В спостерігається незначний катодний струм, що свідчить про ймовірний перезаряд подвійного електричного шару, відновлення розчиненого кисню в розчині та зниження стехіометрії оксидних шарів. Зростання струмів при потенціалах $E < 0,1 \text{ В}$ обумовлено реакцією виділення водню (3.4). В області потенціалів негативніше 0,3 В зростання катодних струмів пов'язане з утворенням гідридів титану :



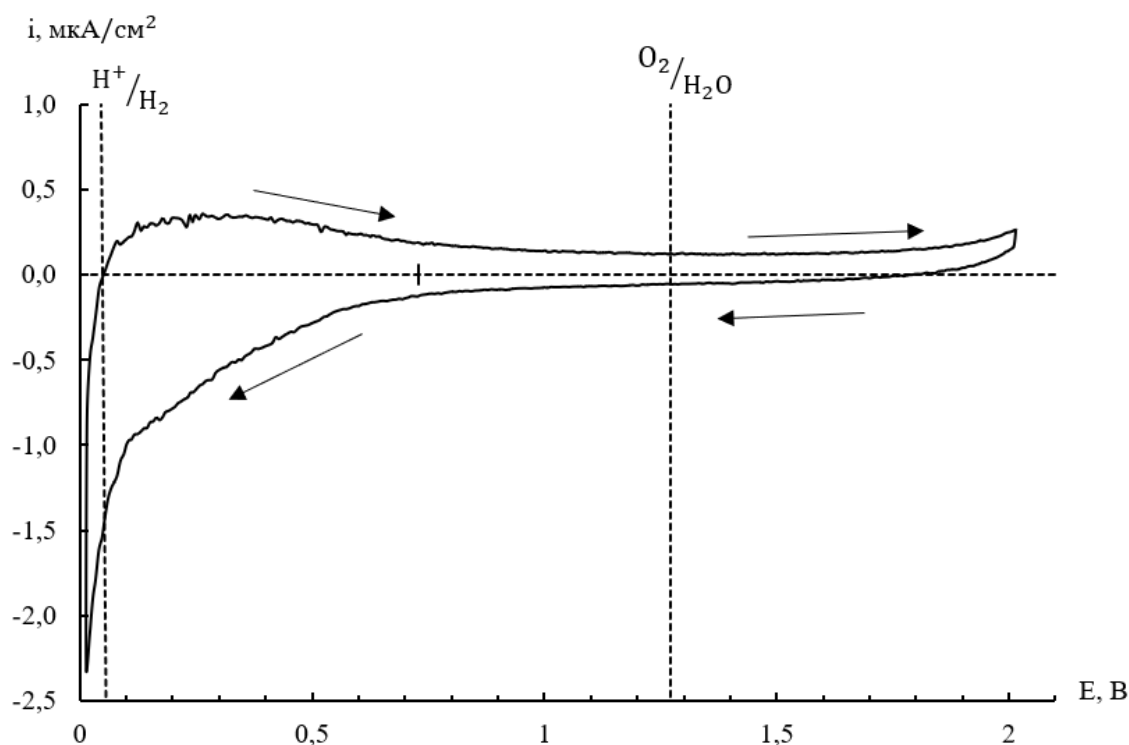
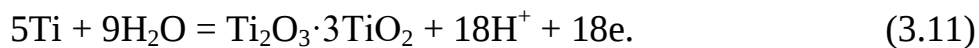


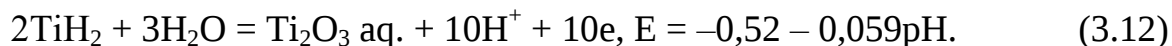
Рисунок 3.1 – Потенціодинамічна поляризаційна крива знята на титановій пластині в розчині 5М НСlО₄. Швидкість потенціалу розгортки 5,0 мВ/с.

які окиснюються на зворотному ході кривої.

Дослідження поляризаційних кривих на титановій пластині показали, що титан стійкий у перхлоратній кислоті. Його стійкість обумовлена фізико-хімічними процесами, які відбуваються на початковому етапі контакту метал-електроліт. В результаті утворення на поверхні титану міцної, нерозчинної, захисної плівки з гідратованого TiO₂ - він пасивується. Однією з умов, що сприяє утворенню захисної плівки є наявність в розчині окислюючих речовин, насамперед кисню. Пасивація титану в кислому розчині перебігає за наступною електродною реакцією :



Також, утворений в результаті травлення в сульфатній кислоті гідридний шар на поверхні титанової основи може бути чинником безструмових потенціалів, що встановлюються на титановому електроді, за рахунок реакції:



Введення в розчин медіаторної добавки у кількості 0,2 моль/л NaIO_3 (рис. 3.2) не призвело до появи струмів при поляризації титанового електрода, що свідчить про відсутність окисно-відновних реакцій за катодної та анодної поляризації та доводить інертність титану до наявності медіатора в системі. Застосування більших значень швидкості розгортки потенціалу показало лінійне збільшення струму, що може бути спричинено підвищенням поляризації електрода через підвищення зарядних струмів.

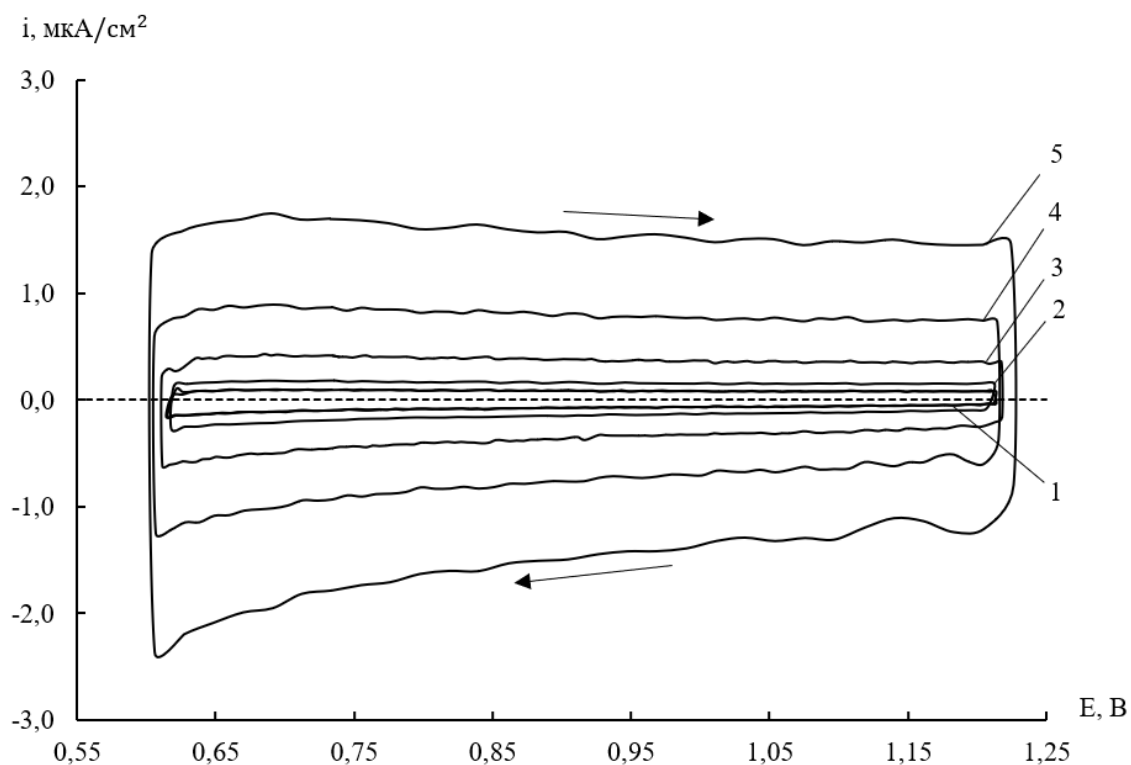


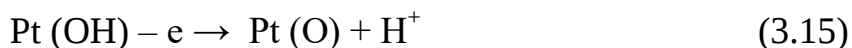
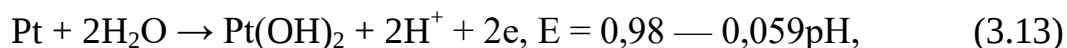
Рисунок 3.2 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на титановій пластині в розчині 5M HClO_4 з додаванням 0,2 моль NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

Таким чином, встановлено, що титан може застосовуватись як інертна струмопровідна основа електрода в розчині перхлоратної кислоти в широкому діапазоні поляризації та швидкості розгортки, проте відсутність окисно-відновних процесів за участі медіатора на поверхні компактного титану роблять неможливим його застосування як самостійного окисно-відновного електрода.

3.2. Електрохімічна поведінка платини

Найбільш широкого використання в прикладній електрохімії як матеріал окисно-відновних електродів набула платина завдяки своїй високій хімічній стійкості в переважній більшості використовуваних розчинів. Також на платині достатньо велика перенапряга виділення кисню (3.1), що розширює діапазон можливих потенціалів для роботи електрохімічних сенсорів. Разом з тим, платина відноситься до достатньо дорогих матеріалів, а її поверхня легко отруюється, що зменшує електрокаталітичні властивості та і без того низьку селективність електродного матеріалу [55].

Безструмовий потенціал платинового електрода в розчині перхлоратної кислоти сильно зміщений в анодну сторону, знаходиться в діапазоні потенціалів від 0,8 В до 1,2 В і, ймовірно, зумовлений наявністю на поверхні платини гідратованих оксидів:



Кількість оксиду (PtO) лінійно збільшується зі збільшенням значення потенціалу та досягає моношарового покриття при потенціалах 1,4 В – 1,5 В (рис.3.3.).

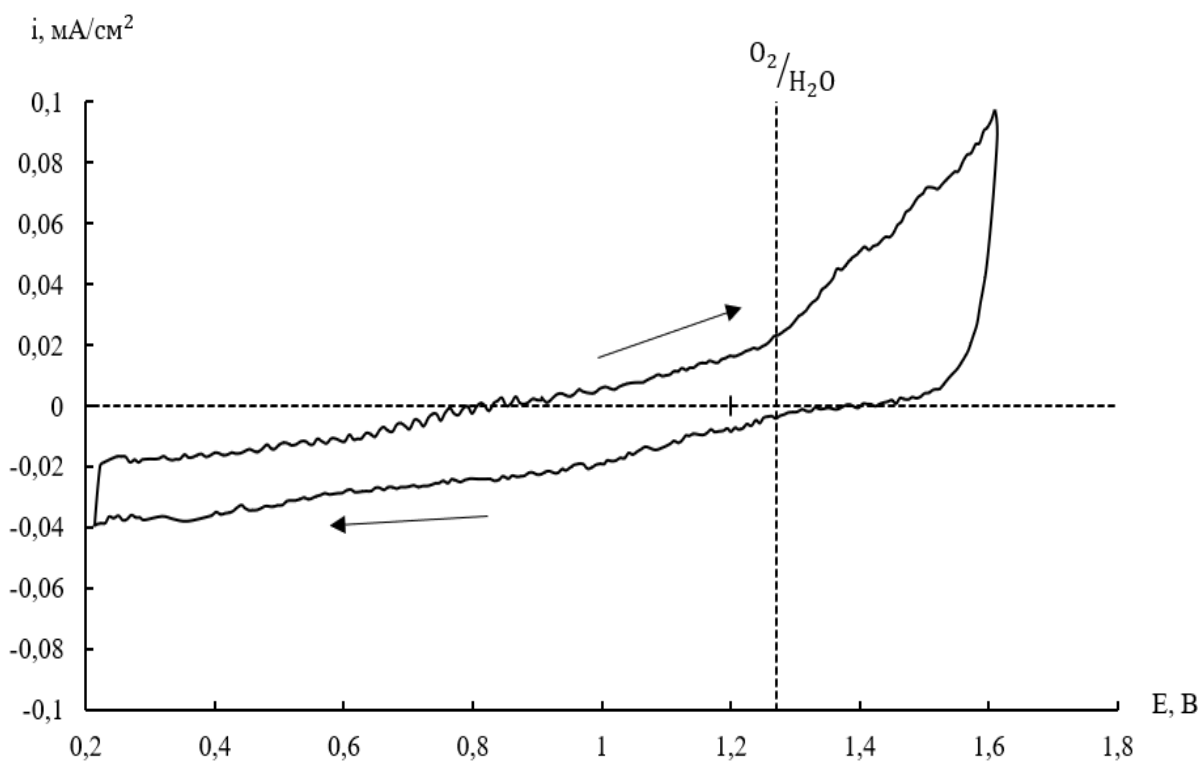
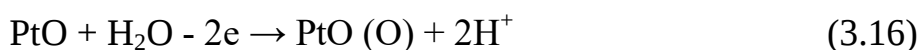
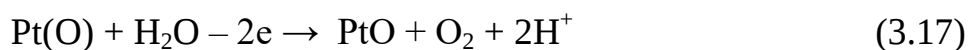


Рисунок 3.3 – Потенціодинамічна поляризаційна крива знята на платині в розчині 5M HClO₄. Швидкість потенціалу розгортки 5,0 мВ/с.

За потенціалів $E > 1,5$ В відбувається зміна природи кисневого оксиду на поверхні платини :



Реакція виділення кисню відбувається за участю поверхневих кисневих сполук по типу PtO(O):



На зворотному ході кривої в області потенціалів від 1,2 В до 0,4 В спостерігається плавне підвищення катодного струму, що свідчить про ймовірний перехід до реакції відновлення розчиненого кисню за реакцією :



Зростання струмів в діапазоні потенціалів $0,4 \text{ В} < E < 0,8 \text{ В}$ може свідчити про ймовірний перезаряд подвійного електричного шару та відновлення окислених частинок.

Введення в розчин фонового електроліту медіаторної добавки – йодату натрію в кількості від $0,0002 \text{ моль/л}$ призводить до появи на поляризаційній кривій помітних струмів (рис.3.4). На першому циклі потенціодинамічної кривої в анодній області спостерігаються струми, пов'язані із виділенням кисню. Подальший зсув потенціалу в катодний бік призводить до виникнення струмів в діапазоні потенціалів від $1,15 \text{ В}$ до $0,75 \text{ В}$, які пов'язані із відновленням утвореного в анодний період кисню. За більш негативних потенціалів $E < 0,6 \text{ В}$ спостерігаються струми відновлення йодату до йодиду або йоду:

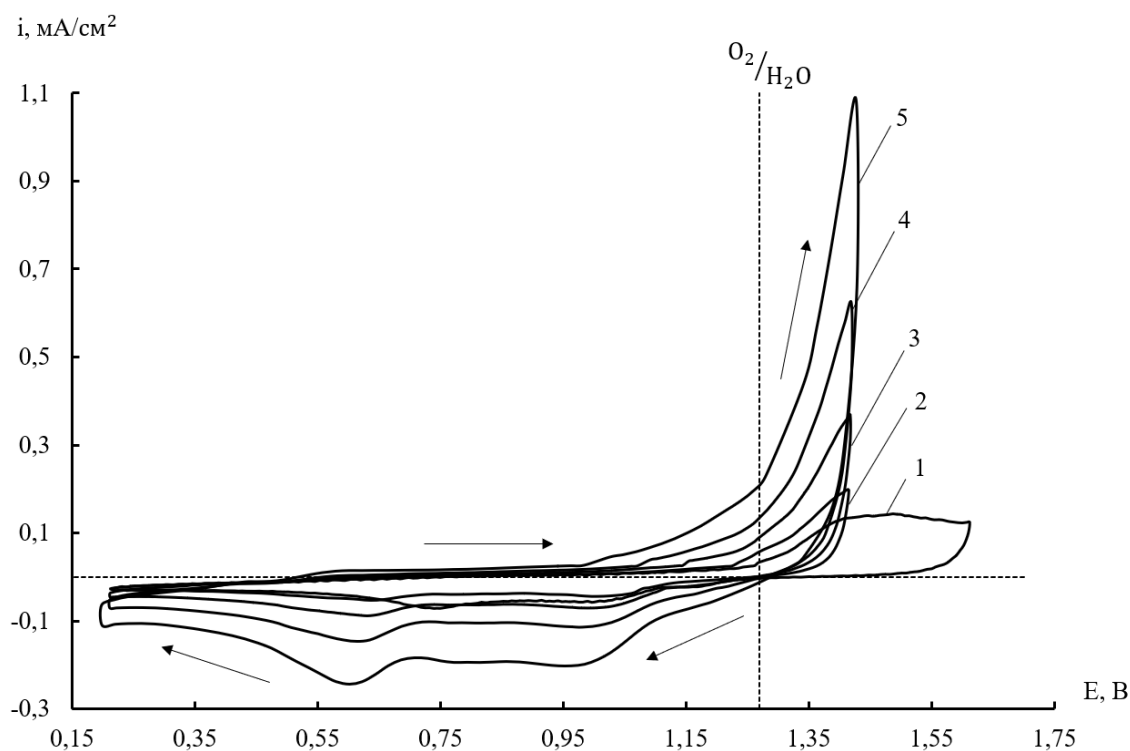
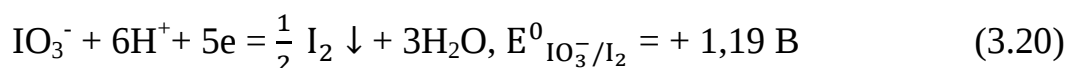
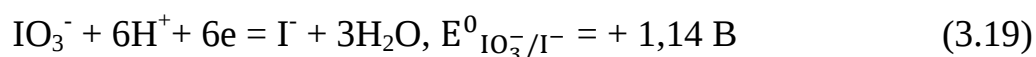


Рисунок 3.4 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на платині в розчині 5М HClO₄ з додаванням 0,0002 моль/л NaIO₃ за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.



які за анодної поляризації знову окиснюються до йодату.

Збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до зростання струмів (криві 2-5, рис.3.4) внаслідок наростання поляризації електродної поверхні.

В розчинах з більшою концентрацією медіаторної добавки максимуми окиснення та відновлення стають більш виразними (рис.3.5-3.7), при цьому

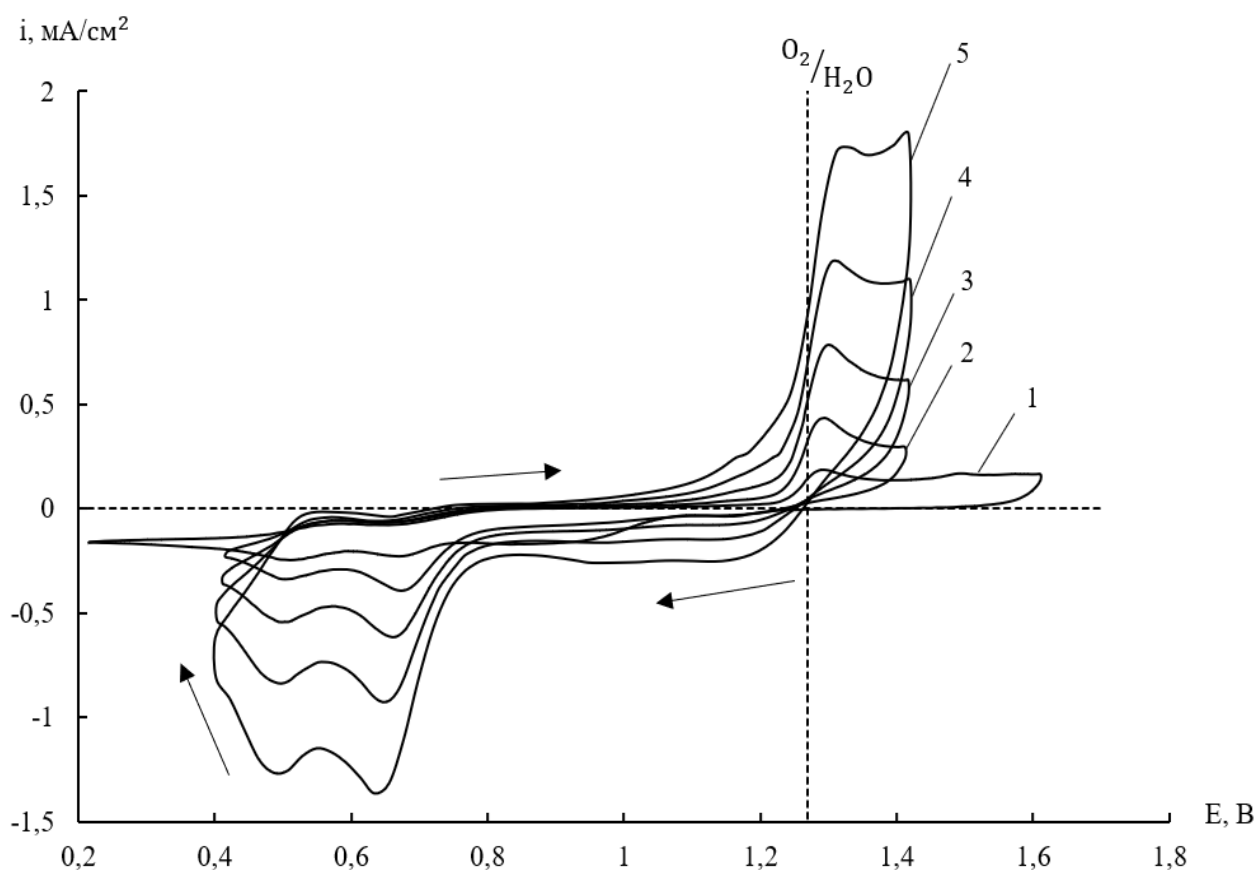


Рисунок 3.5 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на платині в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,002 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

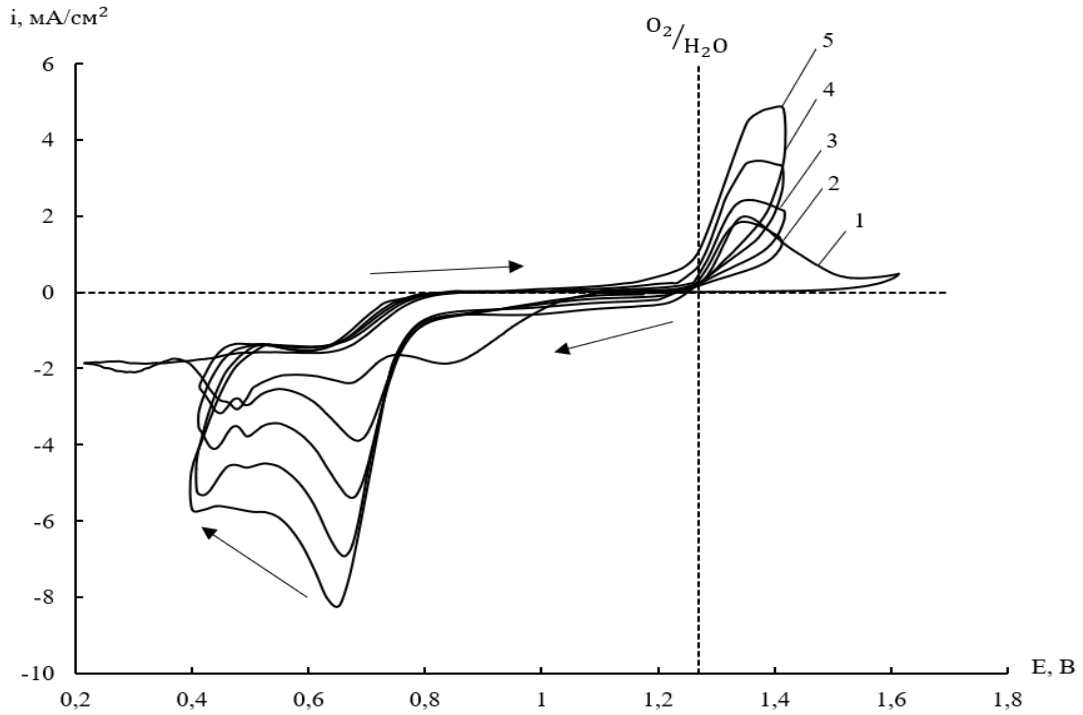


Рисунок 3.6 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на платині в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,02 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

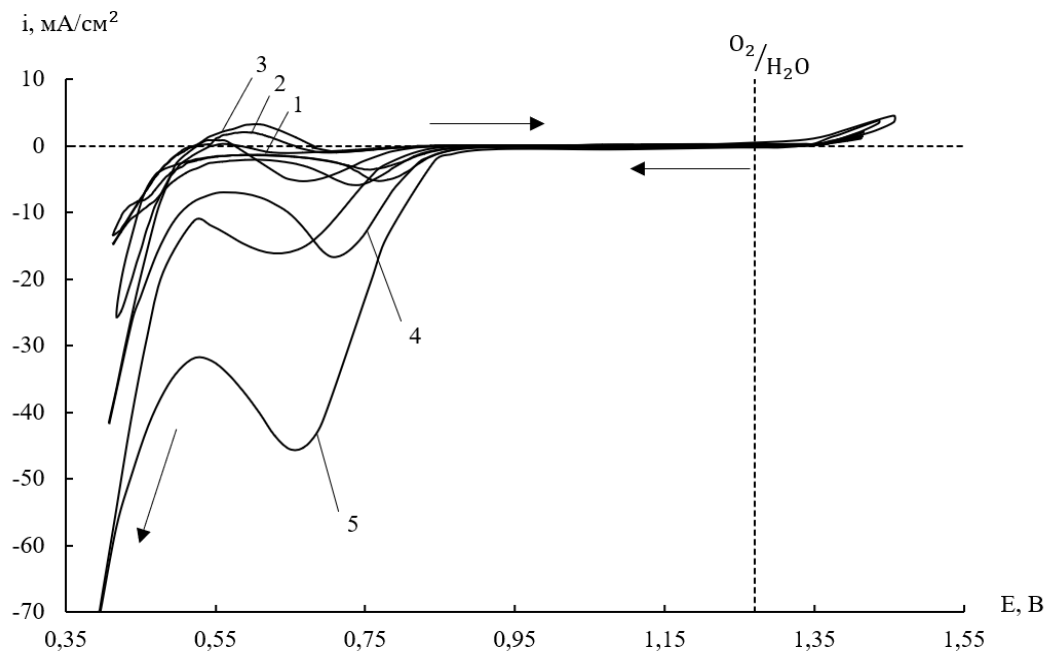


Рисунок 3.7 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на платині в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,2 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

потенціали максимумів майже не зсуваються з підвищенням швидкості розгортки потенціалу, що вказує на переважно електрохімічну природу поляризації редокс процесів за участі йоду.

Також встановлено, що підвищення концентрації медіаторної добавки призводить до наростання асиметрії процесів окиснення та відновлення (рис. 3.8) – зі збільшенням концентрації йодату переважним продуктом його відновлення стає йод I_2 , який візуально спостерігається на поверхні електрода і не повністю окиснюється в анодному циклі.

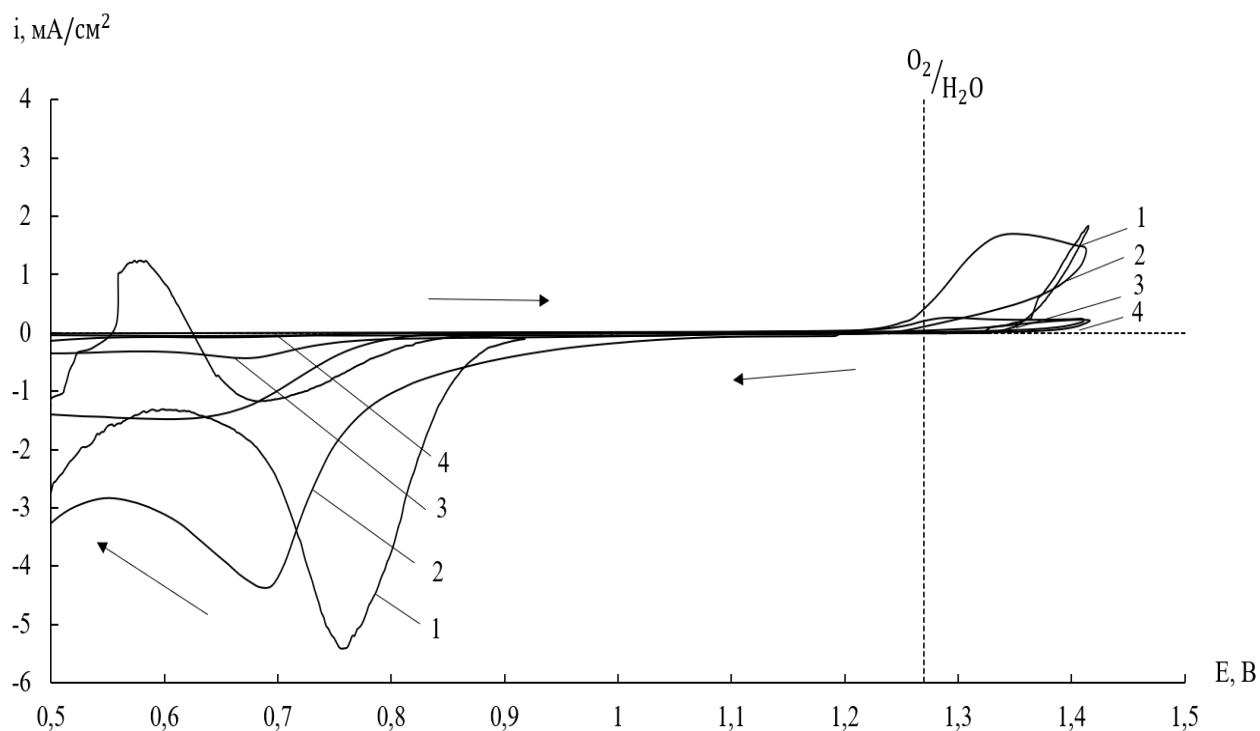
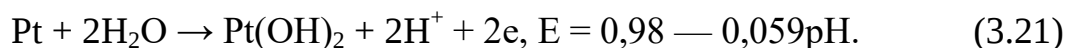


Рисунок 3.8- Потенціодинамічні поляризаційні криві, зняті на платиновому електроді, зі швидкістю розгортки потенціалу 10,0 мВ/с в розчині 5М НСІО₄ з додаванням : 1 – 0,2 моль/л; 2 – 0,02 моль/л; 3 – 0,002 моль/л та 4 – 0,0002 моль/л NaІО₃.

3.3. Електрохімічна поведінка електрода з платинованого титану

Значним недоліком платинових електродів є велика витрата коштовного матеріалу та низька стійкість до отруєння поверхні, яка призводить до втрати каталітичної активності. Відомим рішенням, яке дозволяє зменшити витрату дорогоцінного металу без втрати каталітичної активності, є використання електродів із розвиненою поверхнею, де тонкий платиновий шар осаджений на струмопровідну інертну основу. Встановлено, що такою основою може бути титан. Збільшити поверхню можливо із використанням порошкоподібного титану, пресуванням якого можливо отримати електроди з пористістю близько 25 %, що дозволяє щонайменше на порядок збільшити дійсну поверхню електрода [56].

Безструмовий потенціал електрода, виготовленого пресуванням порошкоподібного титану, активованого платиною, знаходиться в діапазоні потенціалів від 0,8 В до 1,2 В і відповідає реакції утворення гідратованих оксидів платини:



Анодна поляризація електроду з платинованого титану призводить до появи струмів при потенціалах $E > 1,2$ В (рис.3.9), що обумовлено реакцією виділення кисню (3.1). На зворотному ході поляризаційної кривої в області потенціалів від 1,2 В до 0,4 В спостерігається плавне підвищення катодного

струму, що свідчить про ймовірний перехід до реакції відновлення розчиненого кисню за реакцією :



Струми на анодній гілці поляризаційної кривої при $E = 0,4 - 0,8$ В може свідчити про ймовірний перезаряд подвійного електричного шару та окислення абсорбованих частинок.

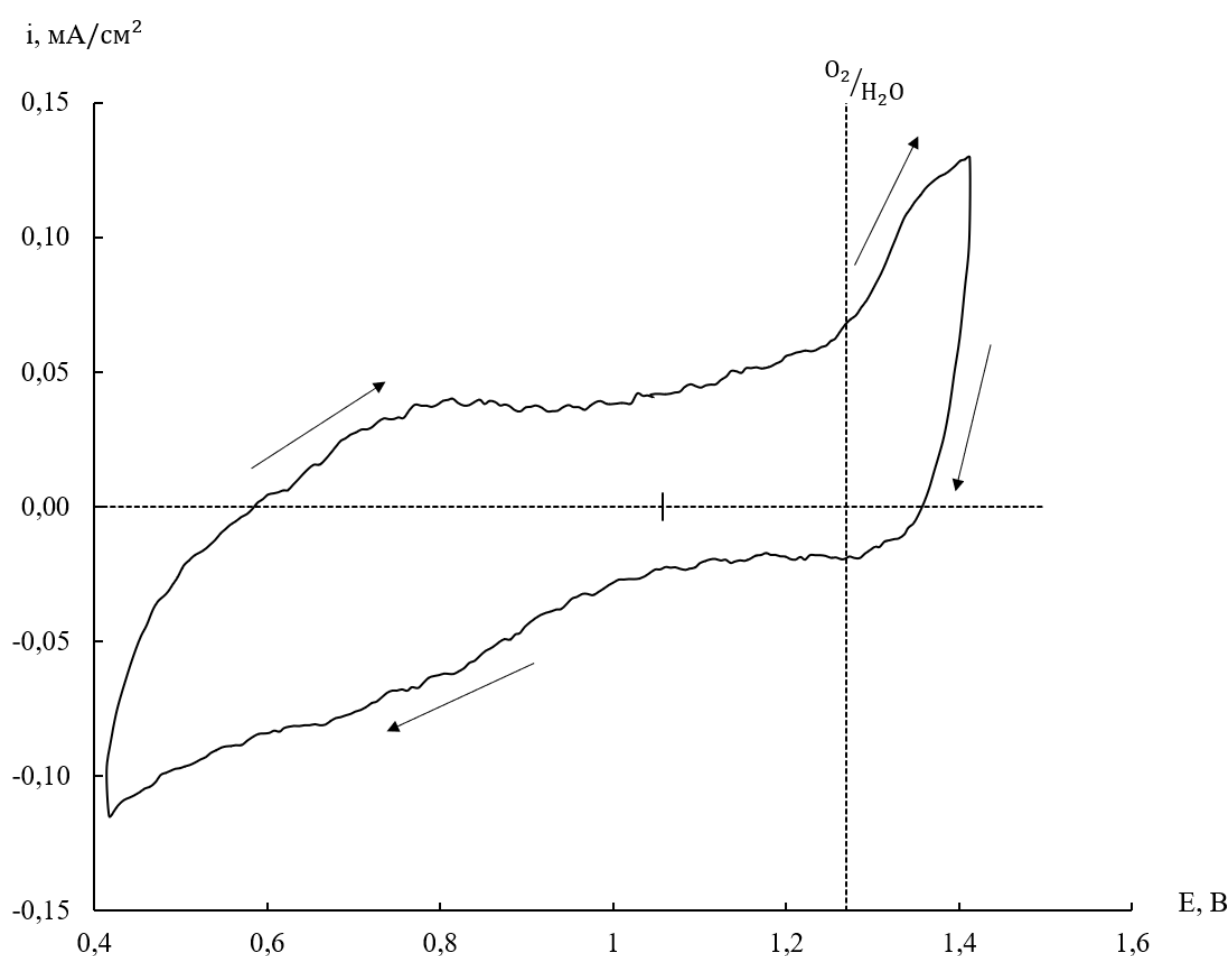


Рисунок 3.9 – Потенціодинамічна поляризаційна крива знята на Ti-Pt в розчині 5М НСlО₄. Швидкість потенціалу розгортки 5,0 мВ/с.

Введення в систему медіатора у кількості 0,0002 моль/л NaIO₃ (рис. 3.10) призвело до появи струмів на катодній гілці потенціодинамічної

кривої в області потенціалів від 1,0 В до 0,6 В. Відповідно до діаграми Пурбе для системи Γ/IO_3^- [57], таке явище може бути спричинене відновленням йодату, яке проходить за однією з реакцій :

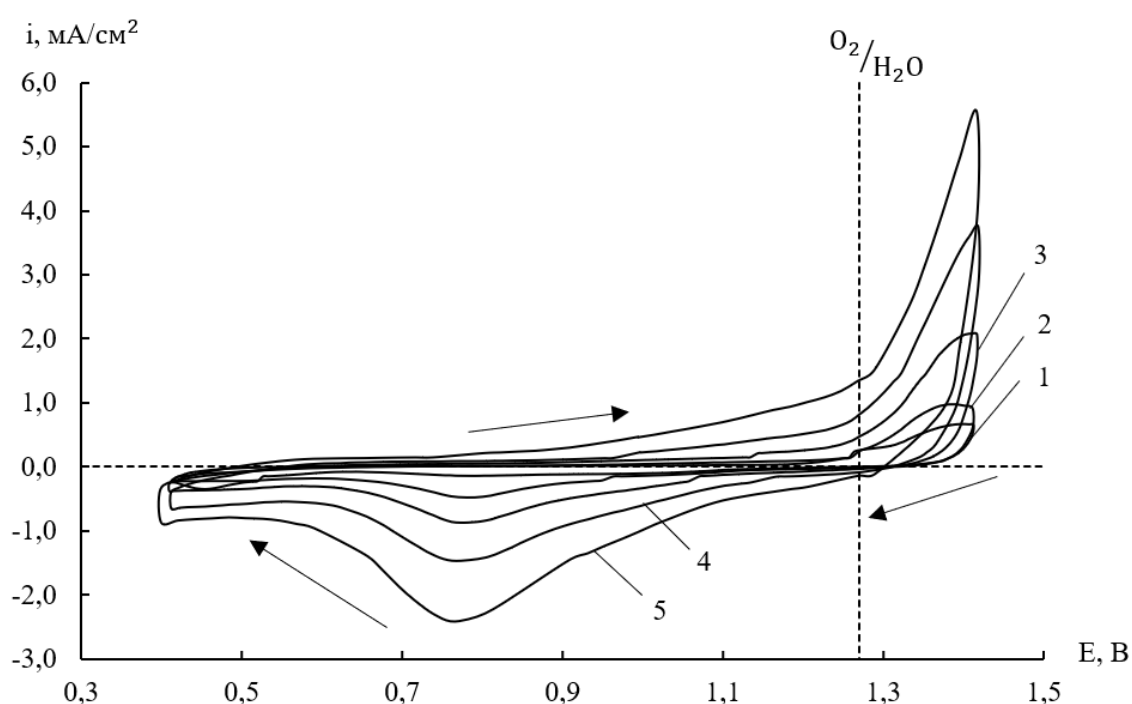
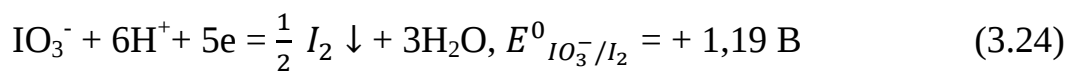
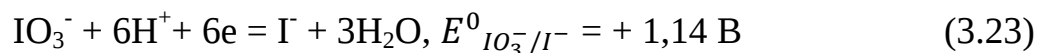


Рисунок 3.10 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на Ti-Pt в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,0002 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

Збільшення швидкості розгортки призводить до підвищення густини струму, що може бути пов'язано зі зростанням зарядних струмів та підвищенням поляризації електрода. Зростання струмів при $E > 1,27 \text{ В}$ обумовлено реакцією виділення кисню (3.1). В катодній області зростання

струмів при $E < 0,7$ В може бути зумовлено перебігом реакції відновлення I_2 до I^- (згідно діаграми Пурбе):



За низької концентрації медіатора ці струми проявляються тільки на найбільших швидкостях розгортки потенціалу (криві 4 і 5, рис.3.11), проте зі збільшенням концентрації йодату навіть при низьких швидкостях розгортки потенціалу струми відновлення мають достатньо велике значення (рис. 3.12, 3.13). На зворотному ході потенціодинамічної кривої при потенціалах

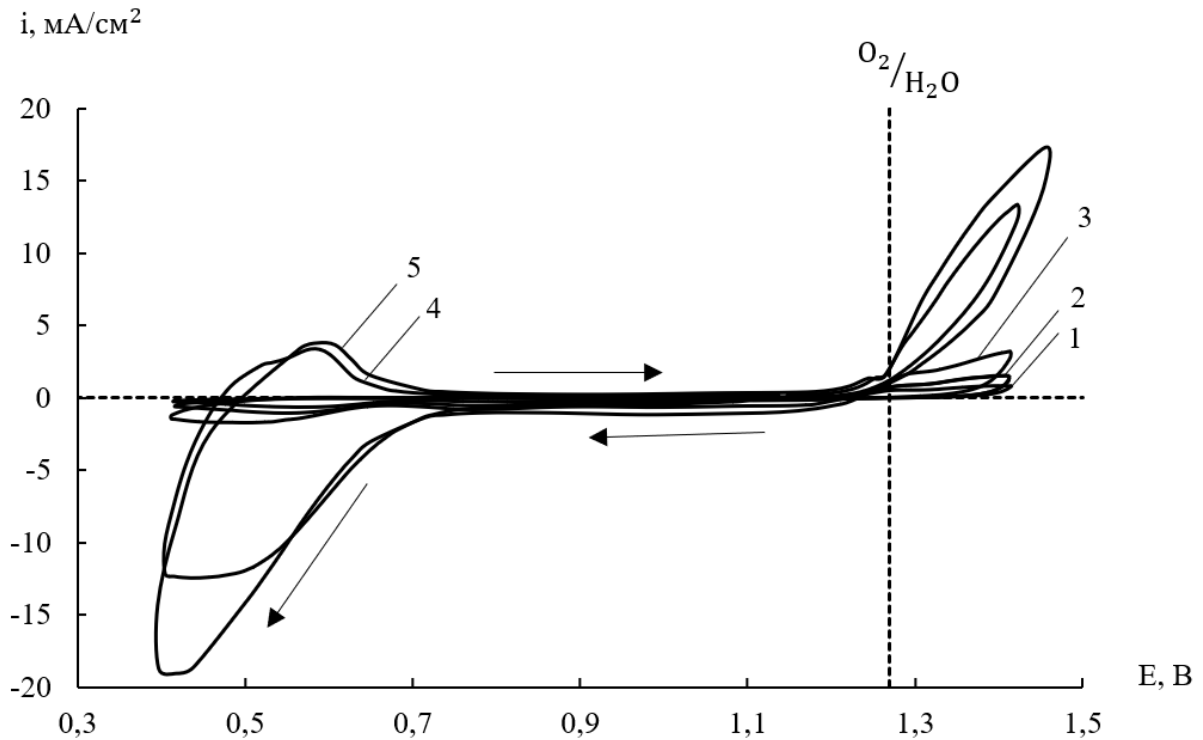


Рисунок 3.11 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на Ti-Pt в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,002 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

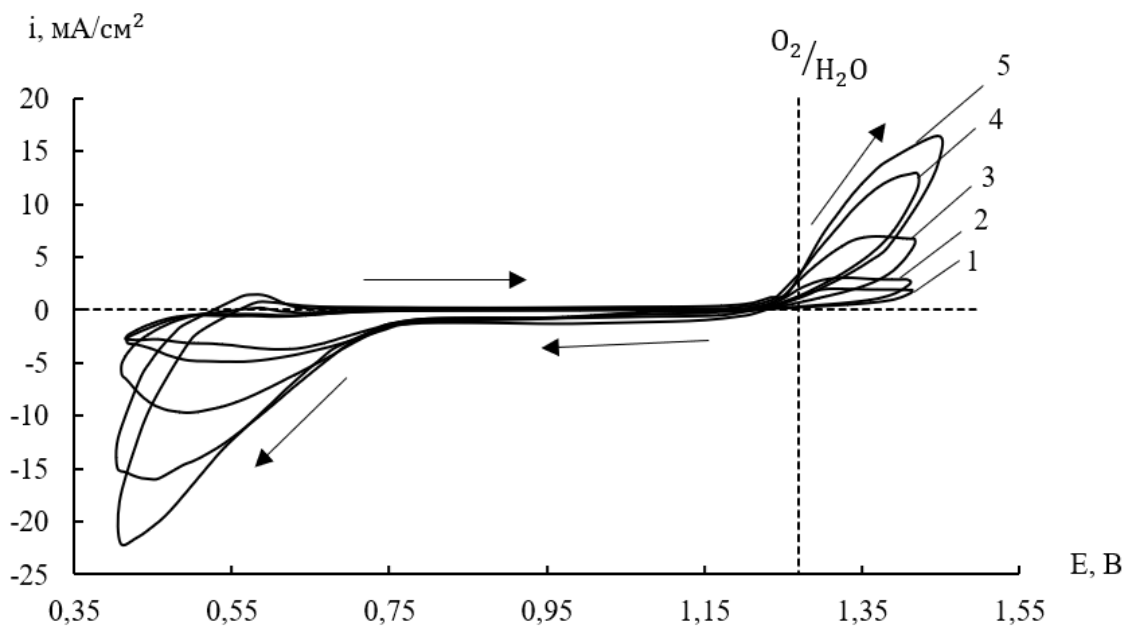


Рисунок 3.12 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на Ti-Pt в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,02 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

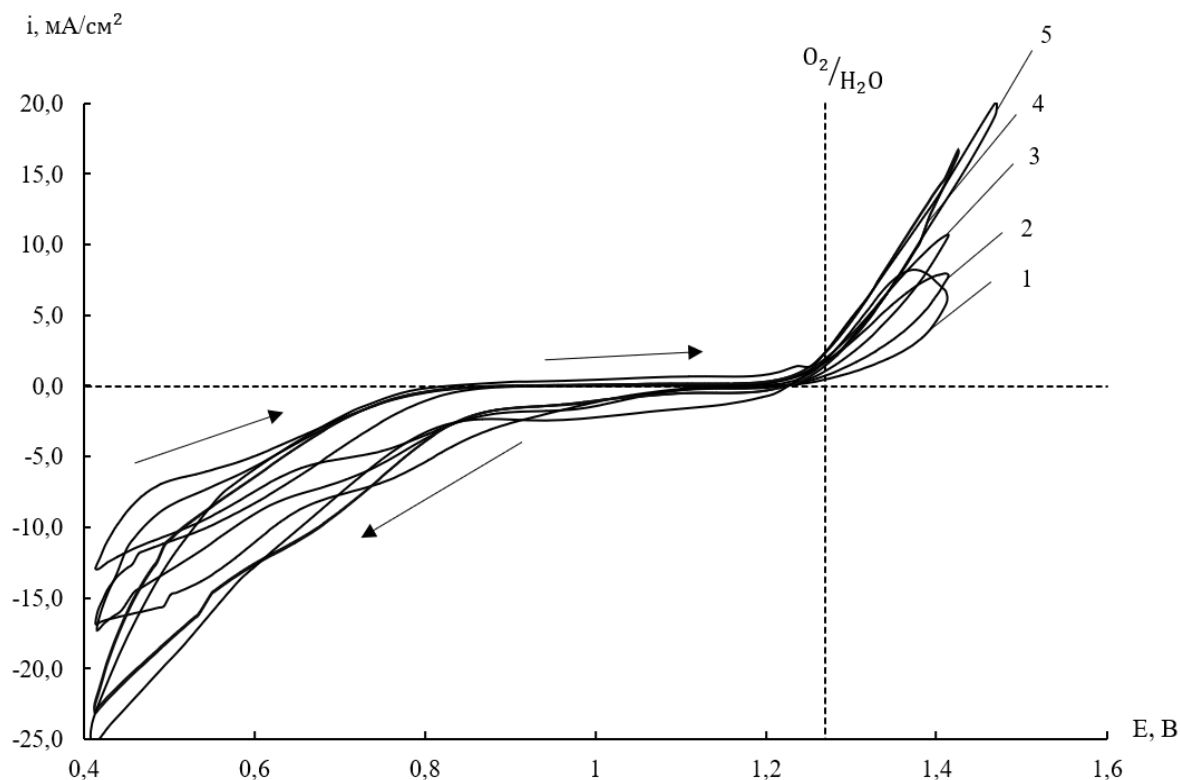
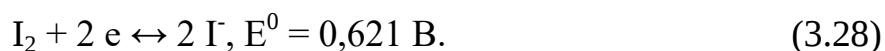
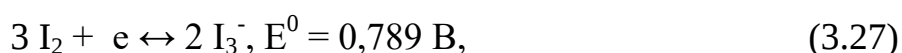
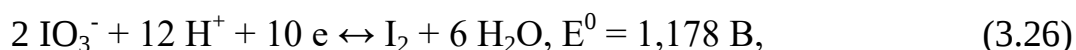


Рисунок 3.13 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на Ti-Pt в розчині 5М HClO₄ з додаванням 0,2 моль/л NaIO₃ за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

0,5 В – 0,7 В помітний пік, який ймовірно відповідає окисненню йодиду до йоду, однак він зникає при концентраціях йодату вище 0,02 моль/л.

Збільшення концентрації йодату призводить до зростання струмів окиснення та відновлення на поляризаційних кривих (рис.3.14), однак піки окиснення стають менш вираженими. Разом з тим, за будь-якої швидкості розгортки потенціалу на поляризаційних кривих залишаються помітними певні «хвилі», які вказують на перебіг проміжних реакцій, таких як :



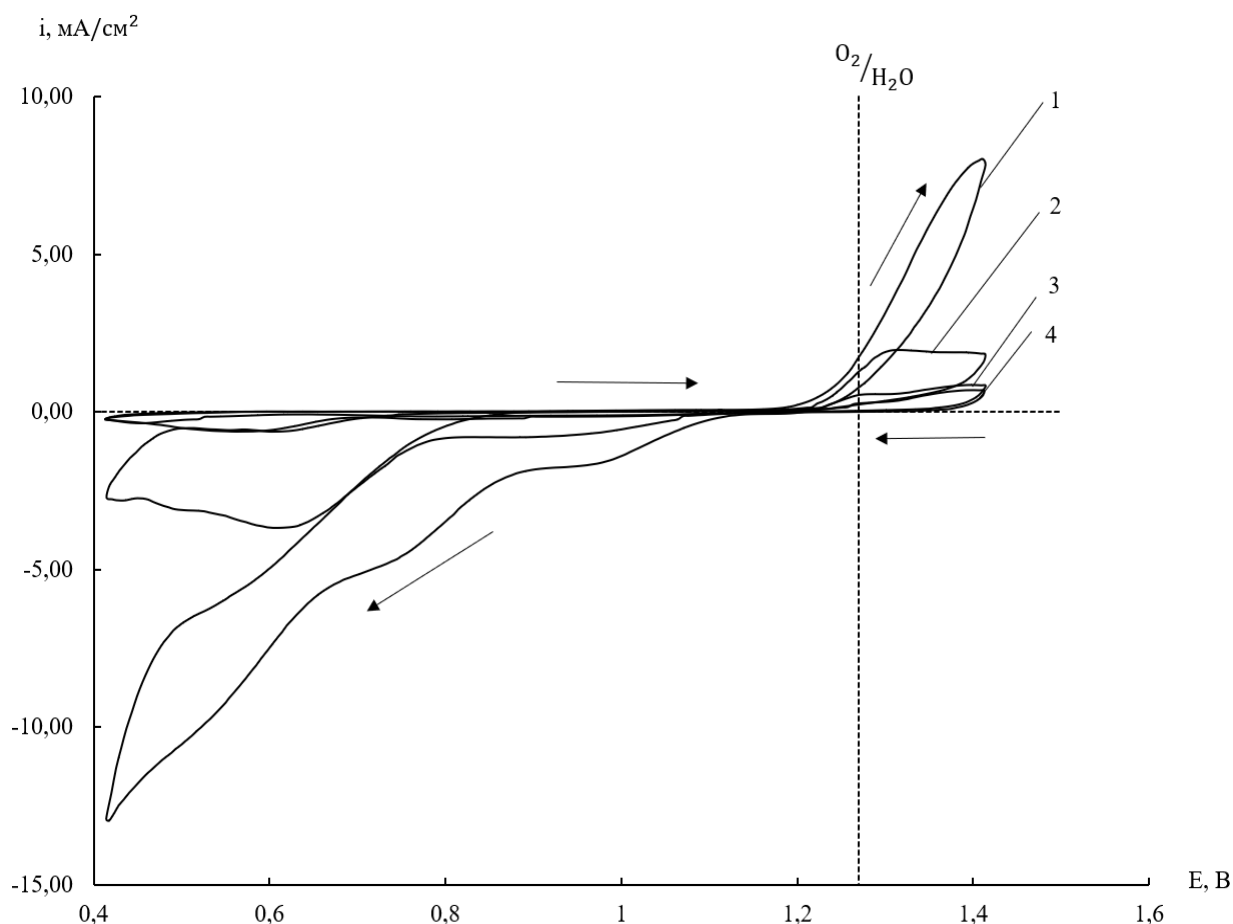


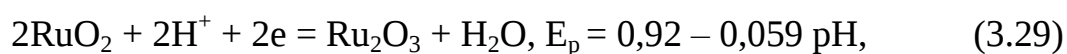
Рисунок 3.14- Потенціодинамічні поляризаційні криві, зняті на Ti-Pt електроді, зі швидкістю розгортки потенціалу 5,0 мВ/в розчині 5М HClO_4 з додаванням :
1- 0,2 моль/л; 2- 0,02 моль/л; 3- 0,002 моль/л та 4 – 0,0002 моль/л NaIO_3 .

3.4. Електрохімічна поведінка діоксиднорутенієвого електрода

Завдяки електрохімічній оборотності та різним ступеням окиснення похідних оксиду рутенію цей матеріал може бути використаний в якості ефективного медіатора переносу електронів для модифікації різних електродних поверхонь. Модифіковані наночастинками електроди мають низку переваг, включаючи високу електричну провідність, велику площу поверхні та хімічну стабільність [58,59]. Наночастинки оксиду рутенію (RuO_2) відомі своїми високими електрокаталітичними властивостями для визначення досліджуваної речовини [58,60]. Такий електрод має низку явних переваг,

включаючи надзвичайну стабільність, високу константу швидкості перенесення поверхневого заряду і здатність до виявлення йодату та періодату. Тому дослідження поведінки електроду ОРТА в медіаторній системі є перспективною для його застосування в електрохімічній системі сенсора.

Поведінка електроду з порошку титану, який активований оксидом рутенію (IV), в розчині 5М HClO_4 характеризується встановленням безструмового потенціалу 0,85 В, який подібний до рівноважного потенціалу реакції :



таке значення потенціалу спричинене нестехіометричністю оксиду рутенію (IV) та присутністю домішки Ru^{3+} .

В анодній області поляризаційної кривої (при $E > 1,27$) підвищення струму (рис. 3.15) обумовлене реакцією виділення кисню (3.1).

Майже лінійне зростання потенціалів в катодній частині поляризаційної кривої ймовірно спричинене перебігом реакції відновлення адсорбованого кисню OH_{ads} або RuO_2 :



або



де $0 < x < 1$, H_xRuO_2 та RuO_2 – стан електродної поверхні в крайніх ступенях окиснення.

Введення в розчин медіаторної добавки у кількості 0,0002 моль/л NaIO_3 (Рис 3.16) не вплинуло на появу редокс перетворень. Лінійне збільшення густини струму при збільшенні швидкості розгортки свідчить про поляризацію електрода. При $E > 1,27$ починається перебіг реакції виділення кисню (3.1).

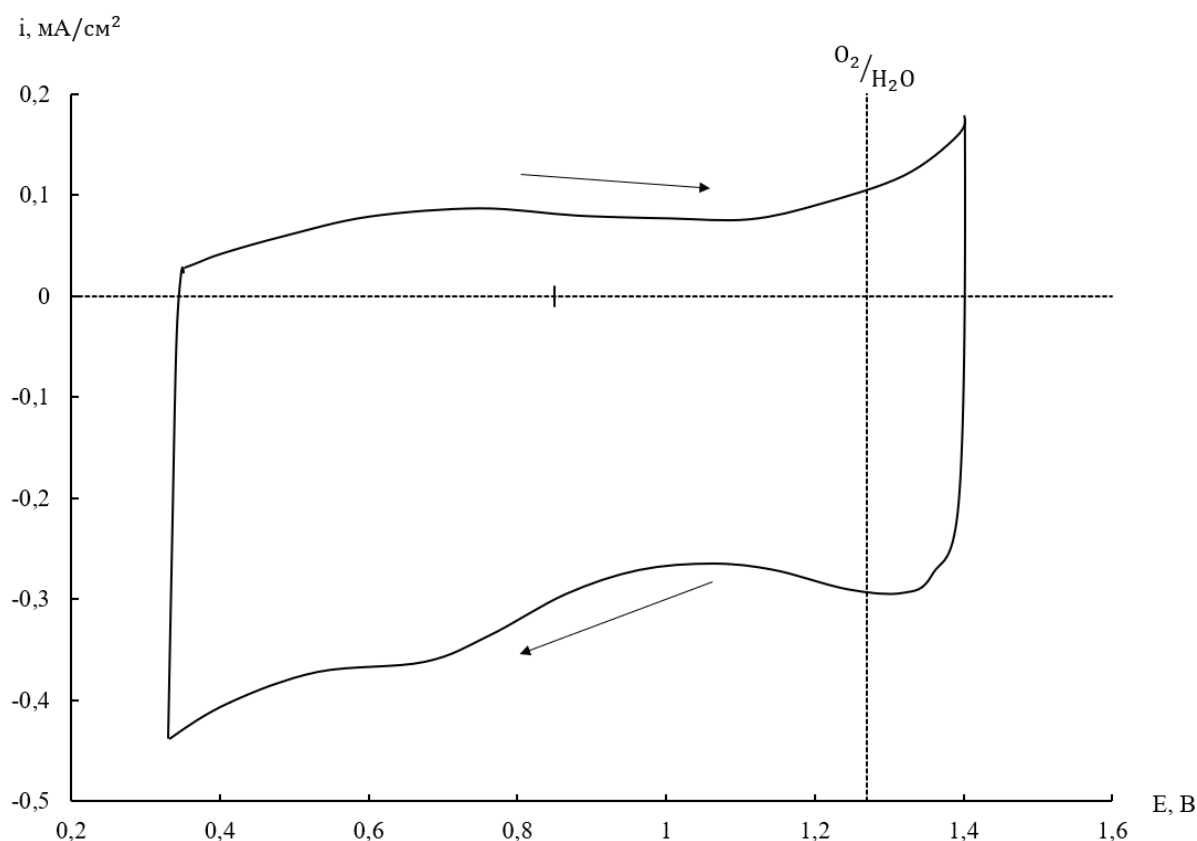


Рисунок 3.15 – Потенціодинамічна поляризаційна крива знята на ОРТА в розчині 5М НСІО₄. Швидкість потенціалу розгортки 5,0 мВ/с.

Введення в розчин медіаторної добавки у кількості 0,02 моль/л NaIO₃ (Рис. 3.18) призвело до ще більшого, порівняно з попередніми графіками (Рис. 3.16 та 3.17), лінійного збільшення густини струму. Також, збільшення густини струму відбувається зі збільшенням швидкості розгортки, що вказує на те, що додавання медіаторної добавки вплинуло на поляризацію електрода. При $E > 1,27$ В починається перебіг реакції виділення кисню (3.1).

При $E < 1,13$ починається каталітичний струм відновлення йодату за реакцією (3.7), пік якої простежується за потенціалу 1,05 В для найменшої швидкості розгортки та рухається у бік зменшення потенціалів при збільшенні швидкості розгортки, при 100мВ/с він сягає 0,8 В. Таку поведінку можна

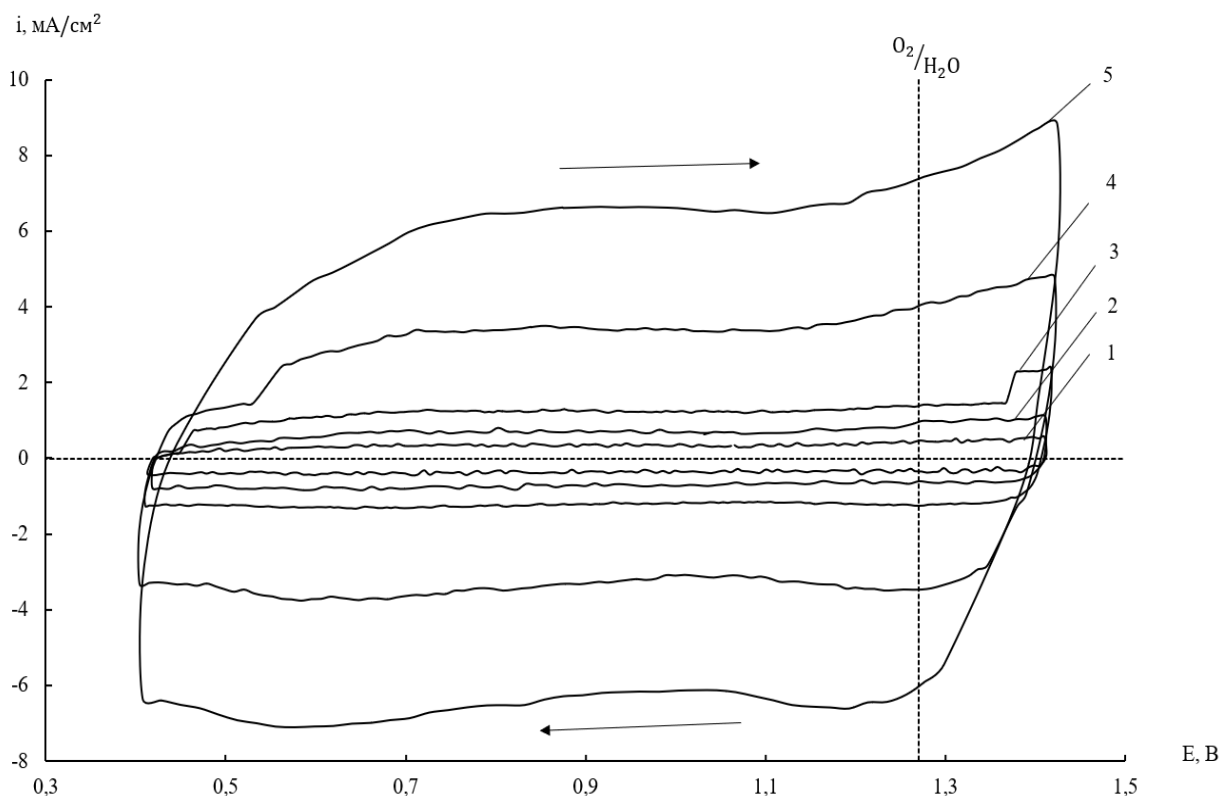


Рисунок 3.16 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на ОРТА в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,0002 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

пояснити підлюговуванням приелектродного шару розчину, оскільки за реакцією (3.7) іони H^+ утворюють воду. При подальшому зменшенні потенціалів швидкість цієї реакції починає спадати.

Введення в розчин медіаторної добавки у кількості 0,2 моль/л NaIO_3 (Рис. 3.19) призвело до ще більшого, порівняно з попередніми графіками (Рис. 3.16, 3.17 та 3.18), лінійного збільшення густини струму. Також, збільшення густини струму відбувається зі збільшенням швидкості розгортки, що вказує на те, що додавання медіаторної добавки вплинуло на поляризацію електрода. При $E > 1,27$ В починається перебіг реакції виділення кисню (3.1).

На катодній гілці поляризаційної кривої при $E < 1,15$ В спостерігається

каталітичний струм відновлення йодату за реакцією (3.7), пік якої простежується за потенціалів 1,0 – 1,05 В. За швидкостей розгортки 50 мВ/с та 100 мВ/с піки цієї реакції майже непомітні через підвищення поляризованості електроду.

Подальше збільшення катодної густини струму пояснюється реакцією окиснення іонів йоду що утворились внаслідок реакції (3.7):



рівноважний потенціал якої у кислому середовищі складає +0,628 [61].

Починаючи з потенціалу приблизно 0,63 В стає можливим окиснення іонів йоду, проте на поляризаційній кривій (рис. 3.19) відсутній пік, що пояснюється високою концентрацією NaIO_3 у розчині.

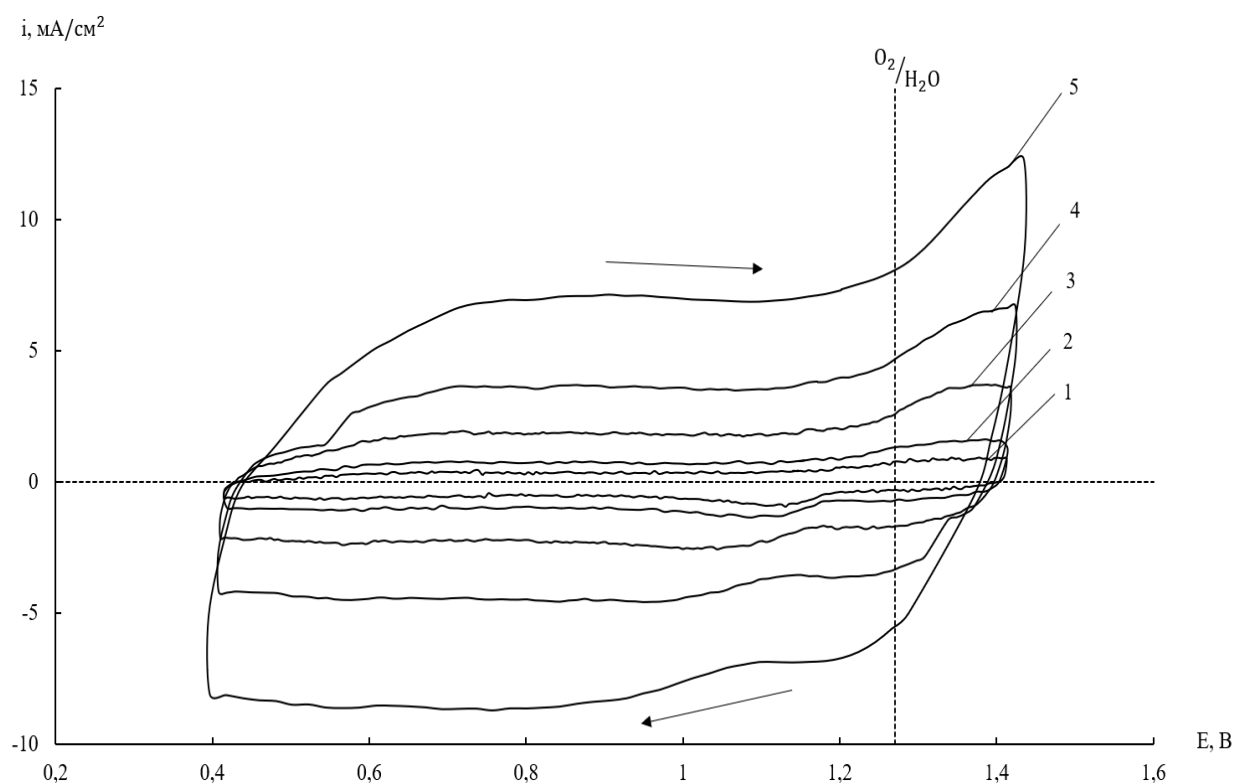


Рисунок 3.17 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на ОРТА в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,002 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей

розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с;
4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

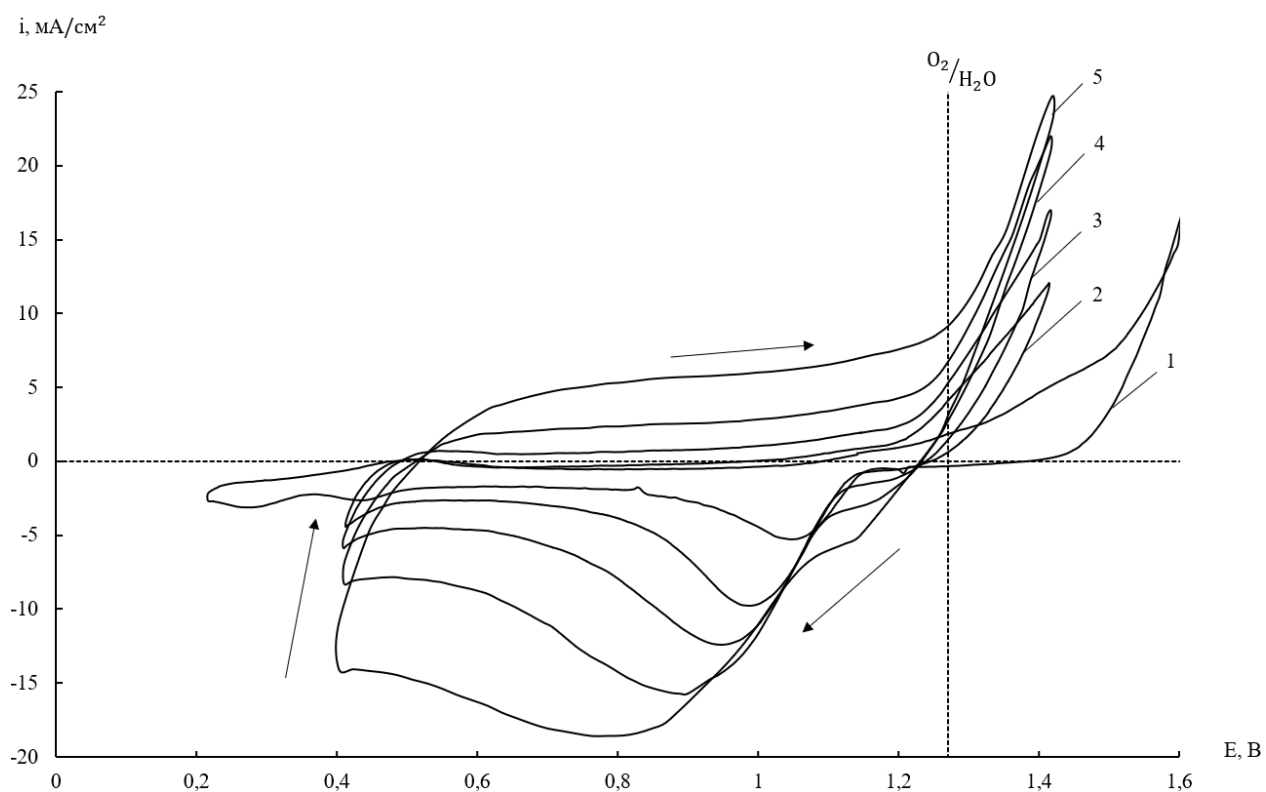


Рисунок 3.18 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на ОРТА в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,02 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

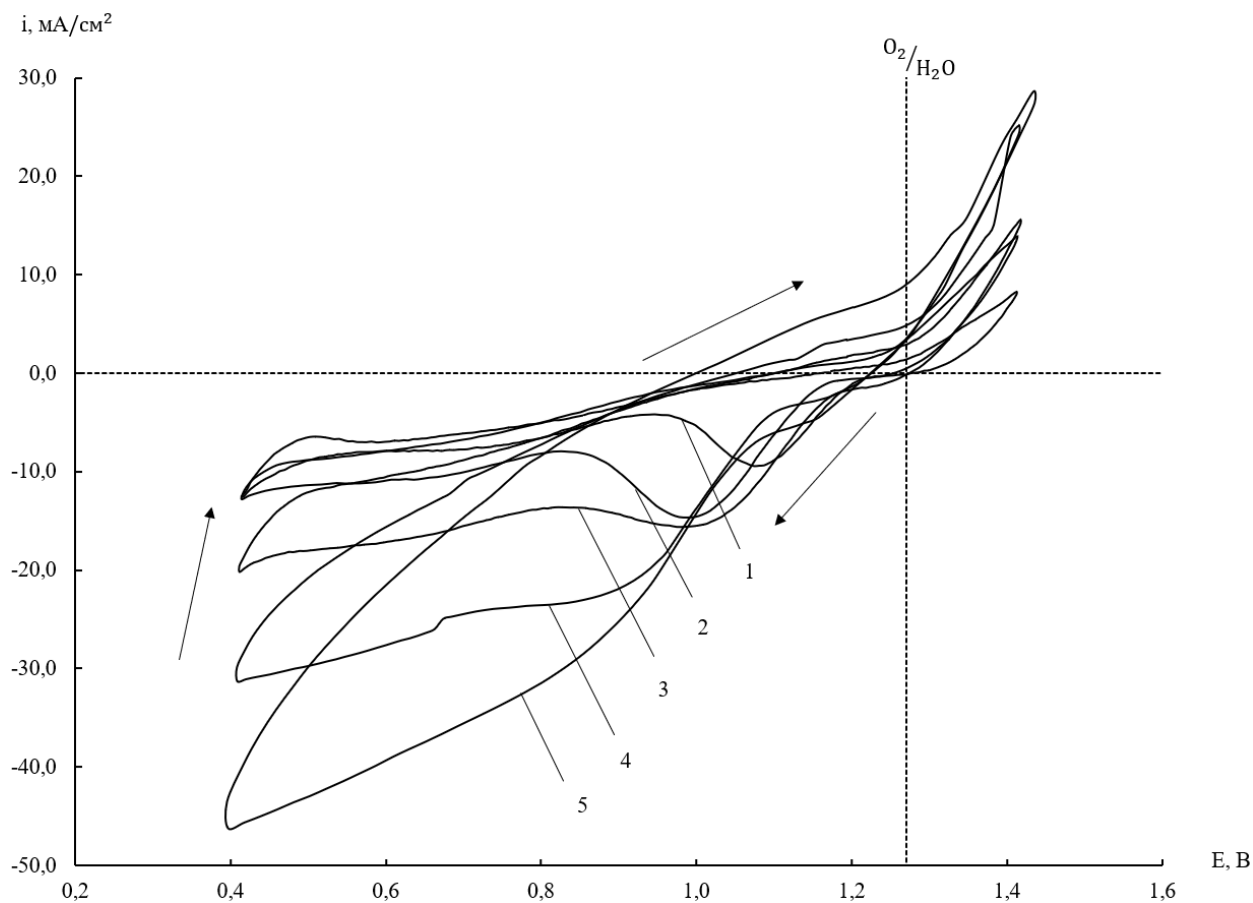


Рисунок 3.19 – Потенціодинамічні поляризаційні криві зняті на ORTA в розчині 5М HClO_4 з додаванням 0,2 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу : 1 -5,0 мВ/с; 2- 10,0 мВ/с; 3 – 25,0 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с.

За результатами досліджень можна сказати, що невеликі концентрації 0,0002 моль/л та 0,002 моль/л NaIO_3 значною мірою не впливають на окисно-відновні реакції у розчині 5М HClO_4 (рис.3.20).

Додавання 0,02 моль/л та 0,2 моль/л NaIO_3 збільшує поляризованість електроду (крива 1, рис.3.20), що спричинило лінійне зростання густини струму виділення кисню. В області катодної поляризації, при $E < 1,15$ В, відбувається реакція окиснення іонів йодату, що досягає свого піку близько $E = 0,95$ В. За більш негативних потенціалів при $E < 0,63$ В спостерігається область окиснення іонів йоду, що утворились за реакцією (3.7). Дане явище більш помітне на кривій 1, рис.3.20, через високу концентрацію NaIO_3 .

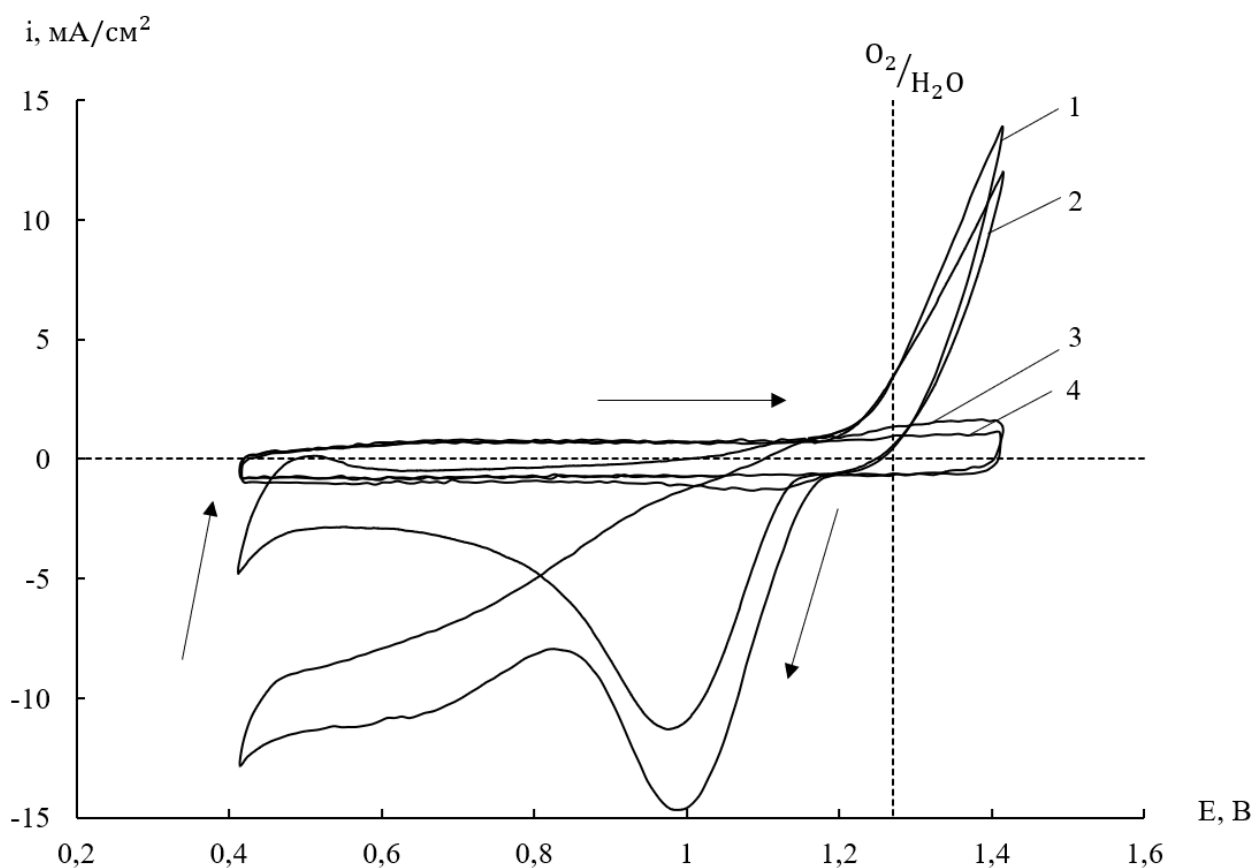
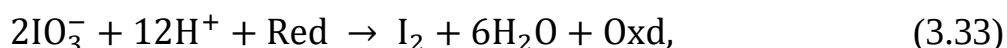


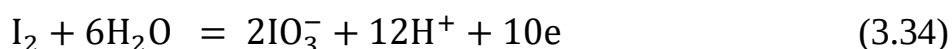
Рисунок 3.20 - Потенціодинамічні поляризаційні криві, зняті на ОРТА електроді, зі швидкістю розгортки потенціалу 10,0 мВ/с в розчині 5М HClO₄ з додаванням : 1- 0,2 моль/л; 2- 0,02 моль/л; 3- 0,002 моль/л та 4 – 0,0002 моль/л NaIO₃.

3.5. Електрохімічні сенсори для визначення відновних газів на основі медіаторної системи йод/йодат

В багатьох електрохімічних процесах для покращення технологічних показників використовується медіаторний електрокаталіз. Через значну кількість природних ферментів, придатних до окисно-відновних перетворень на електродній поверхні, медіаторні системи частіше всього розроблюються для біосенсорів. Неорганічні медіатори використовуються в амперметричних сенсорах по визначенню окислювальних газів (хлор, бром, озон, діоксид нітрогену) [8]. В даній роботі експериментально проведено оцінку придатності системи йод/йодат в якості медіатора в амперметричних сенсорах при визначенні відновних газів в повітрі. Робота такої системи описується наступними хімічними та електрохімічними процесами:



де *Red* – відновний газ, *Oxd* – продукт окиснення відновного газу



Дослідження придатності медіаторної системи йод/йодат для визначення в повітрі відновних газів проводилися в триелектродних амперметричних сенсорах (рис. 2.2) на установці динамічного дозування (рис. 2.3). В якості електроліту використали розчин 0,02 моль/л йодату натрію в 5 моль/л перхлоратній кислоті.

Для визначення оптимального потенціалу робочого електроду для моніторингу відновних газів в повітрі було досліджено вплив потенціалу на вихідні характеристики сенсора з титановим робочим електродом на прикладі

діоксиду сульфуру. На рисунках 3.21- 3.23 наведено залежності вихідних сигналів сенсора за різних значень потенціалу при дії діоксиду сульфуру.

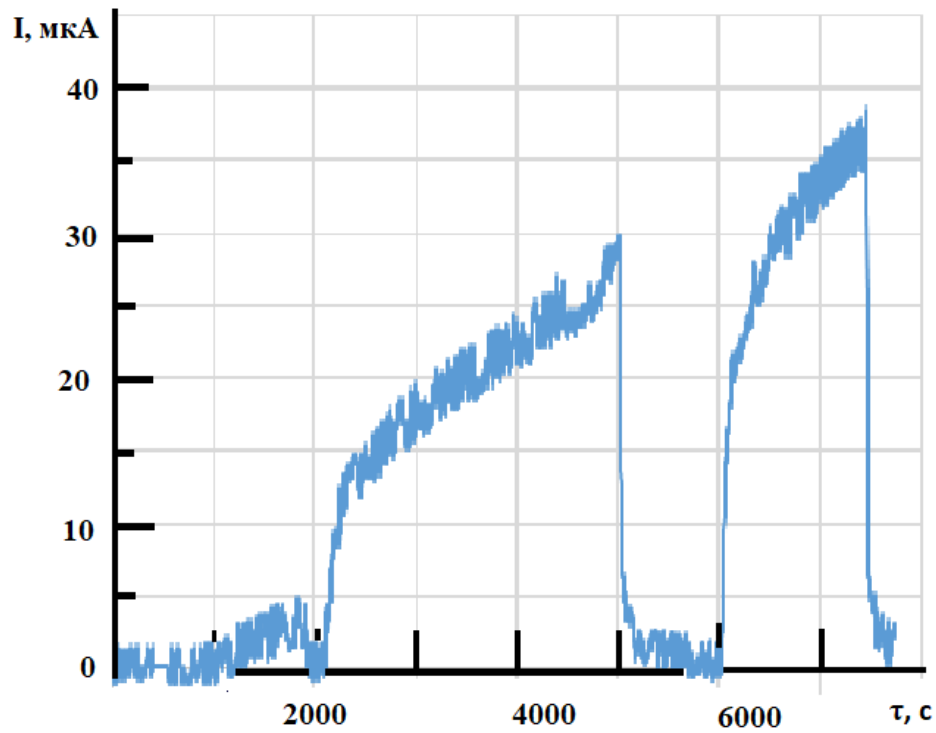
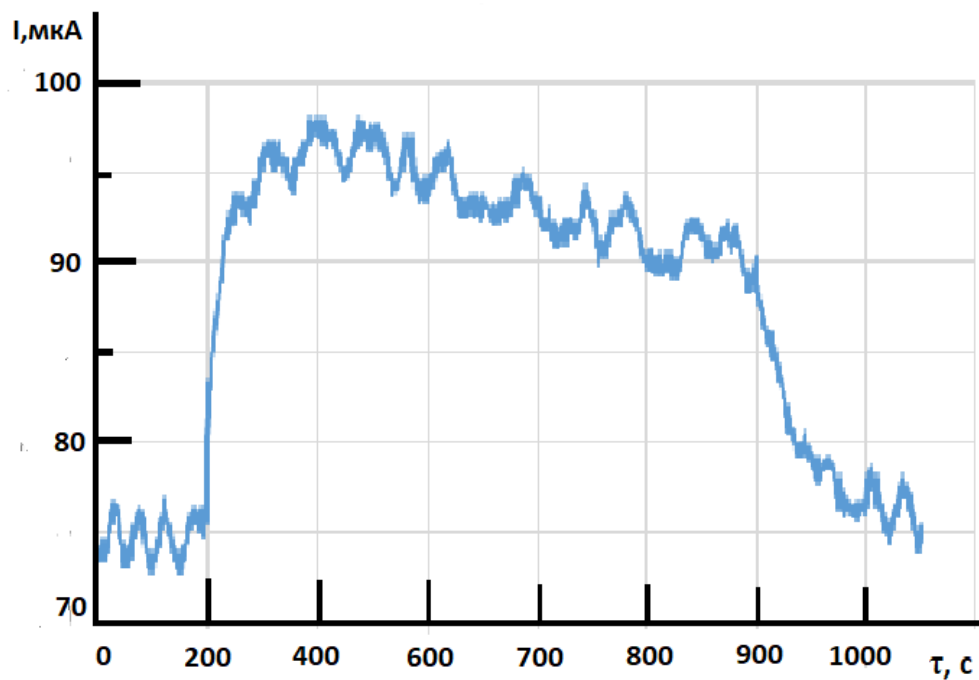


Рисунок 3.21 - Зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом в часі за потенціалу 1,25 В за концентрації



діоксиду сульфуру $48,72 \text{ мг/м}^3$.

Рисунок 3.22 - Зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом в часі за потенціалу $1,4 \text{ В}$ за концентрації діоксиду сульфуру $21,3 \text{ мг/м}^3$.

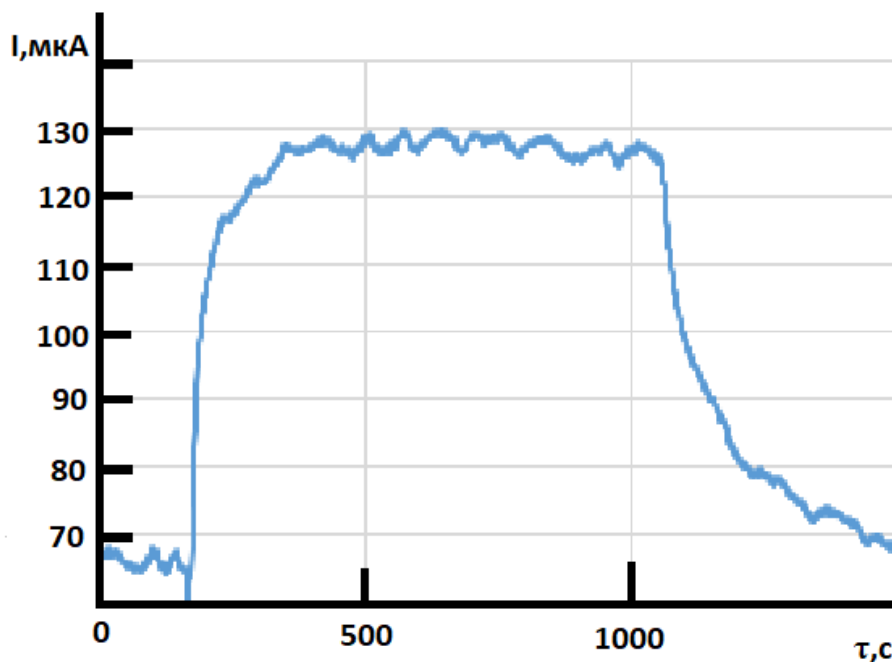


Рисунок 3.23 - Зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом в часі за потенціалу $1,6 \text{ В}$ за концентрації діоксиду сульфуру $48,72 \text{ мг/м}^3$

За потенціалу $1,25 \text{ В}$ сигнал має уповільнений характер, не досягаючи стабільного значення і через 2000 с , хоча зворотній хід вихідної кривої достатньо швидкий. Після видалення сенсора з атмосфери, що містить діоксид сульфуру, він досягає фонових значень за 100 с . Повторна подача газової суміші зберігає попередню тенденцію в установленні вихідного сигналу. Слід відмітити, що при повторній подачі газової суміші величина кінцевого значення вихідного сигналу, отримана при її попередній подачі, досягається відносно швидко з подальшим повільним ростом сигналу. Така поведінка сенсора, ймовірно, пов'язана з накопиченням на поверхні електроду йоду, за високої перенапруги процесу його окислення до йодату, що приводить до каталітичного

пришвидщення окислення діоксиду сульфуру за рахунок автокаталітичної реакції Ландольта. Про накопичення йоду і запуск реакції за даного потенціалу свідчать і потенціодинамічні криві (п.3.1-3.4). На всіх досліджених матеріалах за цього потенціалу не зафіксовано при низьких швидкостях розгортки значимих струмів. Максимальне досягнене за даного експерименту значення струму дає чутливість на рівні $0,9 \text{ мкА/ мг/м}^3$.

Збільшення значення потенціалу до $1,4 \text{ В}$ призводить до відчутного зменшення перехідного часу та майже не змінює чутливість ($1,05 \text{ мкА/ мг/м}^3$). При цьому спостерігається поступове зниження сигналу сенсора, що може бути пов'язане із стабілізаційними процесами, які ведуть до зменшення фонового струму, або з деяким накопиченням вільного йоду на поверхні електрода з його пасивацією. Збільшення потенціалу робочого електрода до $1,6 \text{ В}$ покращує як швидкодію сенсора, так і чутливість – $1,23 \text{ мкА/ мг/м}^3$. Така поведінка електрохімічної системи може бути викликана тим, що за даних умов усі продукти медіаторного каталізу проходять зворотній процес електродної регенерації. Так, для платинового електрода за швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с в розчині $0,02 \text{ М}$ йодату натрію в 5 моль/л перхлоратній кислоті за потенціалу $1,6 \text{ В}$ спостерігається значне зниження струму по відношенню до максимумів за потенціалів $1,4 \dots 1,5 \text{ В}$ (рисунок 3.6 крива 1), що може вказувати на повне окиснення йоду за даних умов. Виходячи із вище проведених результатів експериментів та їх аналізу, за робочий потенціал для дослідження інших електрохімічних систем обрано $1,6 \text{ В}$.

На рисунку 3.24 наведено перехідні характеристики сенсора з титановим робочим електродом за наявності сірководню. Традиційно збільшення концентрації сірководню призводить до зменшення перехідного часу. Слід відмітити отриману високу чутливість сенсора, яка становить близько 13 мкА/мг/м^3 , що переважає цей показник у амперметричних сенсорів, які є на ринку. Тому така система має перспективу використання в газоаналізаторах для визначення сірководню. Хоча залежність вихідного сигналу від концентрації носить нелінійний характер (рис.3.25), що вказує не на дифузійний контроль

швидкості перебігу електродних процесів, через високу чутливість даної системи до сірководню її можна використати в сенсорах, що обладнані вбудованим дифузійним опором.

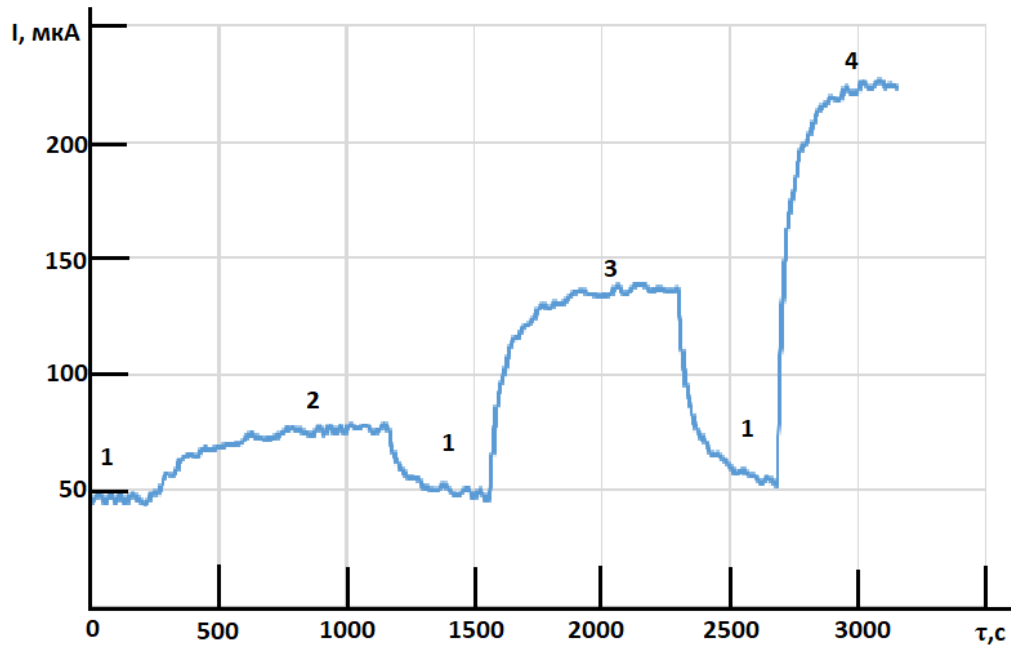


Рисунок 3.24 - Зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом в часі за потенціалу 1,6 В під дією сірководню :
Концентрації H_2S , мг/м³: 1 – 0; 2 – 1,065; 3 – 3,34; 4 – 13,365.

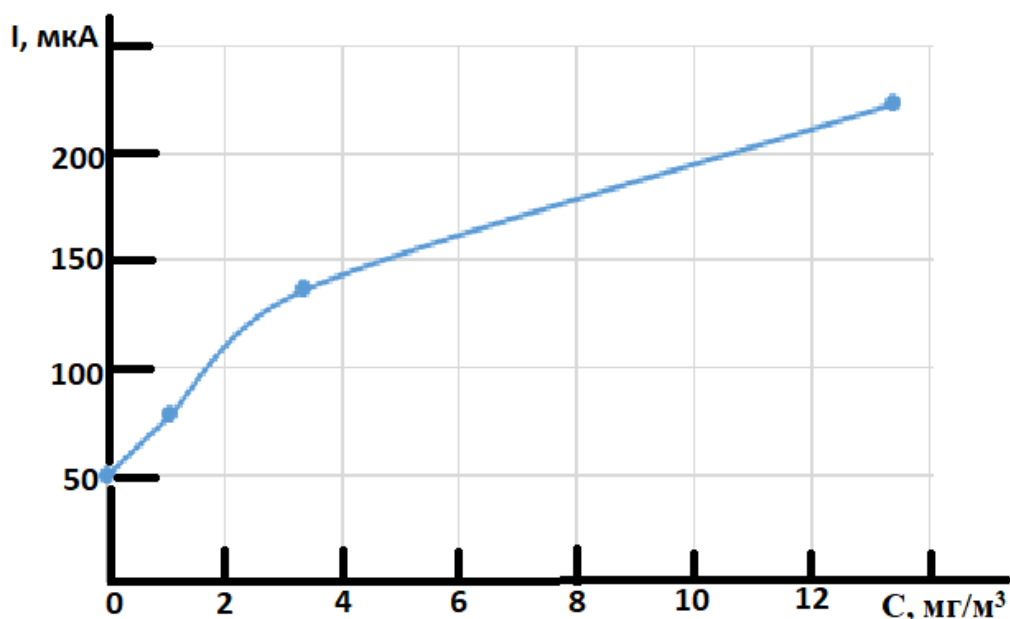


Рисунок 3.25 - Залежність вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом за потенціалу 1,6 В від концентрації сірководню.

Діоксид сульфору та сірководень є достатньо електрохімічно активними газами. На відміну від них, монооксид нітрогену не є електрохімічно активним газом. Тому, його окиснення в кислому електроліті можливо на каталітично активних електродах, на яких відбувається адсорбція монооксиду нітрогену за потенціалів робочого електрода на 0,3 В позитивніше потенціала електрода порівняння з платинової черні у цьому електроліті. Ця обставина зумовлює перебіг досить великих фонових струмів [8]. Тому дослідження нових електрохімічних систем, які придатні для визначення монооксиду нітрогену, є актуальною задачею. На рисунку 3.26 наведена зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом при дії на нього монооксиду нітрогену за потенціалу 1,6 В. Як і у випадку з діоксидом сульфору, динаміка встановлення стабільного значення вихідного сигналу вкрай повільна, а чутливість складає близько 1 мкА/ мг/м³.

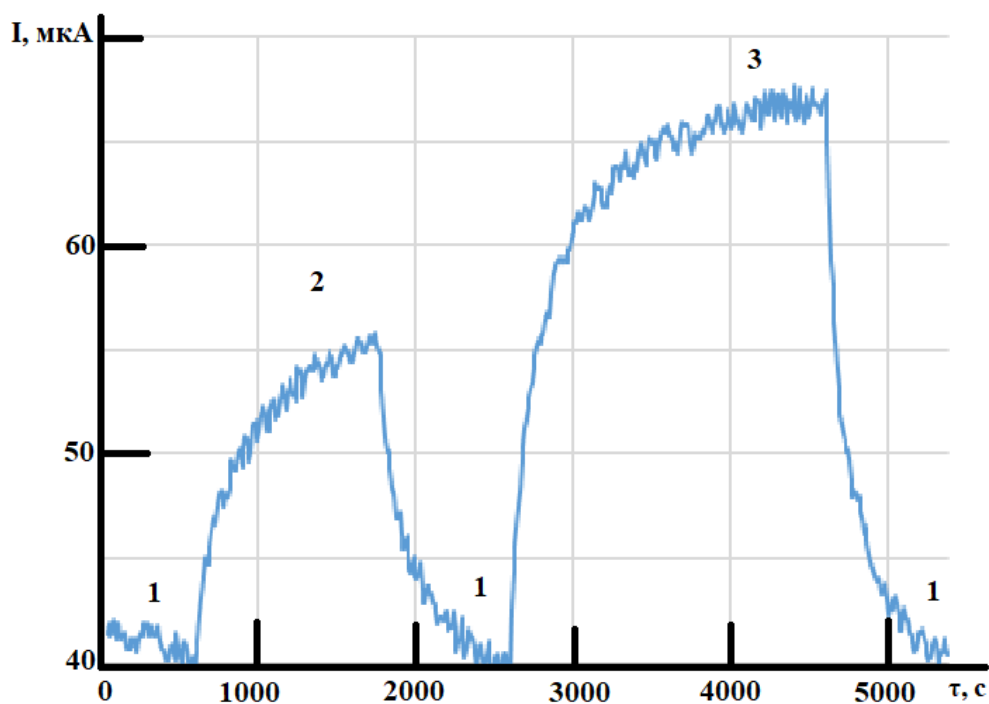


Рисунок 3.26 – Зміна вихідного сигналу сенсора з титановим робочим електродом в часі за потенціалу 1,6 В під дією монооксиду нітрогену:

Концентрації NO, мг/м³: 1 – 0; 2 – 18,83; 3 – 27,91.

По відношенню до монооксиду карбону, за його концентрації 56,12 мг/м³ даний сенсор є не чутливим.

Можна зробити висновок, що основним недоліком титанового електроду є його низька каталітична активність по відношенню до процесу окиснення йоду до йодату, що ймовірно викликана за даних умов утворенню на поверхні титанового зерна малопровідної фази $Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$ за реакцією (3.11), яка призводить до незадовільної швидкодії сенсора.

Для інтенсифікації процесу медіаторного каталізу було використано електродні матеріали з титанового порошку, активованого платиною (20 мг Pt/гTi) або діоксидом рутенію (75 мг RuO_2 /гTi). На рисунках 3.27, 3.29 наведено залежності вихідних сигналів сенсорів за дії різних концентрацій монооксиду нітрогену, відповідно, з титан-платиновим та діоксидно рутенієвим електродами. В обох випадках чутливість сенсорів збільшилася у близько 2,5 рази в порівнянні з сенсором із титановим робочим електродом. Окрім того,

вдалося скоротити час встановлення стабільного значення сигналу приблизно у 100 разів. На рисунках 3.28, 3.30 наведено залежності величини вихідного сигналу сенсорів від концентрацій монооксиду нітрогену, відповідно, з титан-платиновим та діоксидно рутенієвим електродами. Залежності наближено мають лінійний характер.

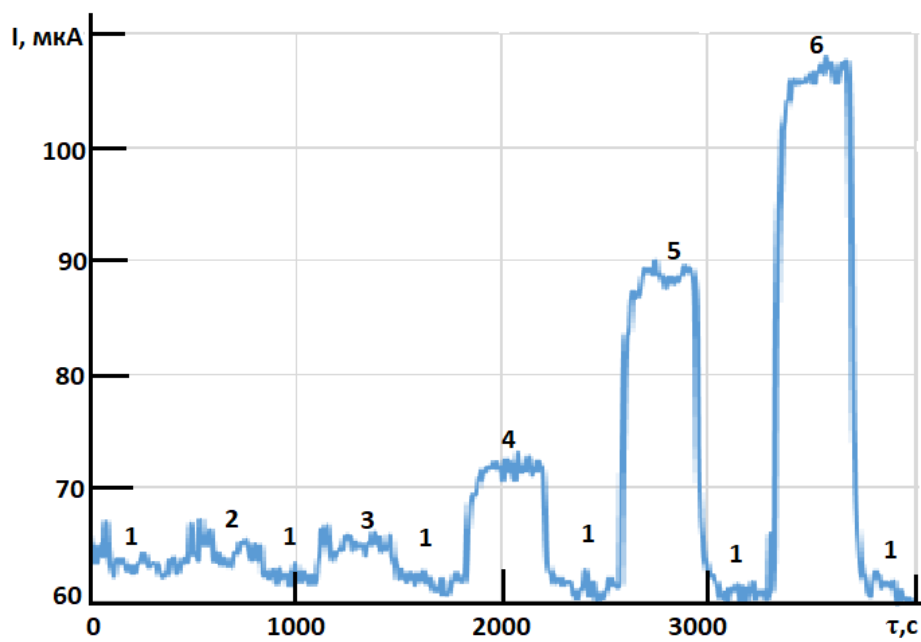


Рисунок 3.27 – Зміна вихідного сигналу сенсора з титан-платинованим робочим електродом (20 мг Pt/г Ti) в часі за потенціалу 1,6 В під дією монооксиду нітрогену: Концентрації NO, мг/м³: 1 – 0; 2 – 0,36; 3 – 0,75; 4 – 2,35; 5 – 9,41; 6 – 18,83.

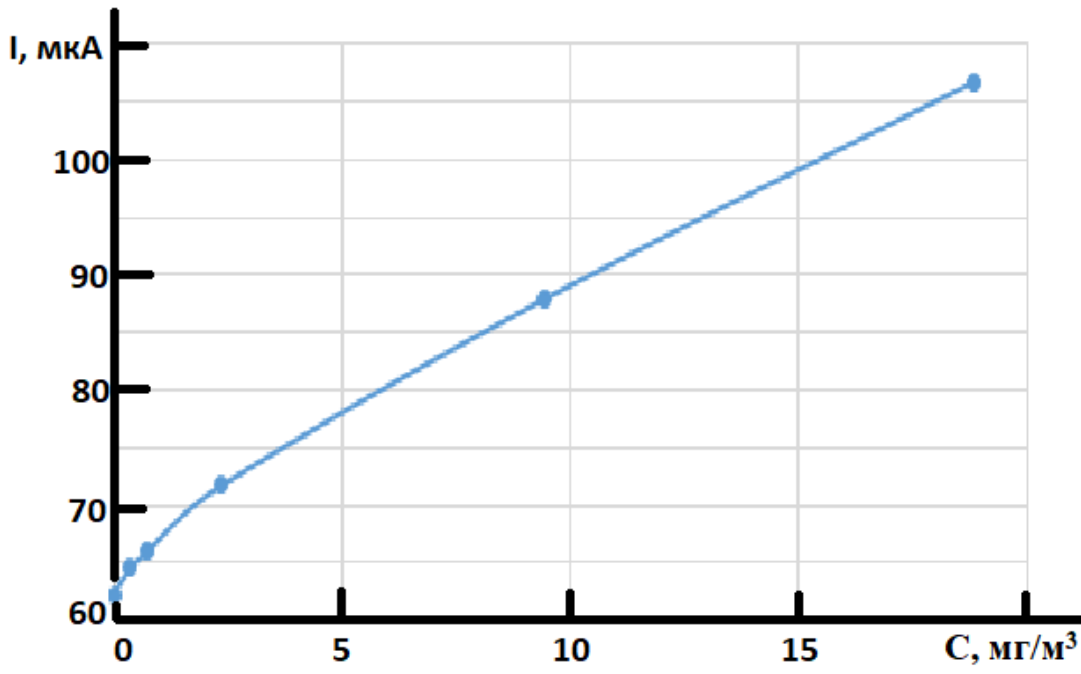


Рисунок 3.28 – Залежність вихідного сигналу сенсора з титан-платинованим робочим електродом (20 мг Pt/г Ti) за потенціалу 1,6 В від концентрації монооксиду нітрогену.

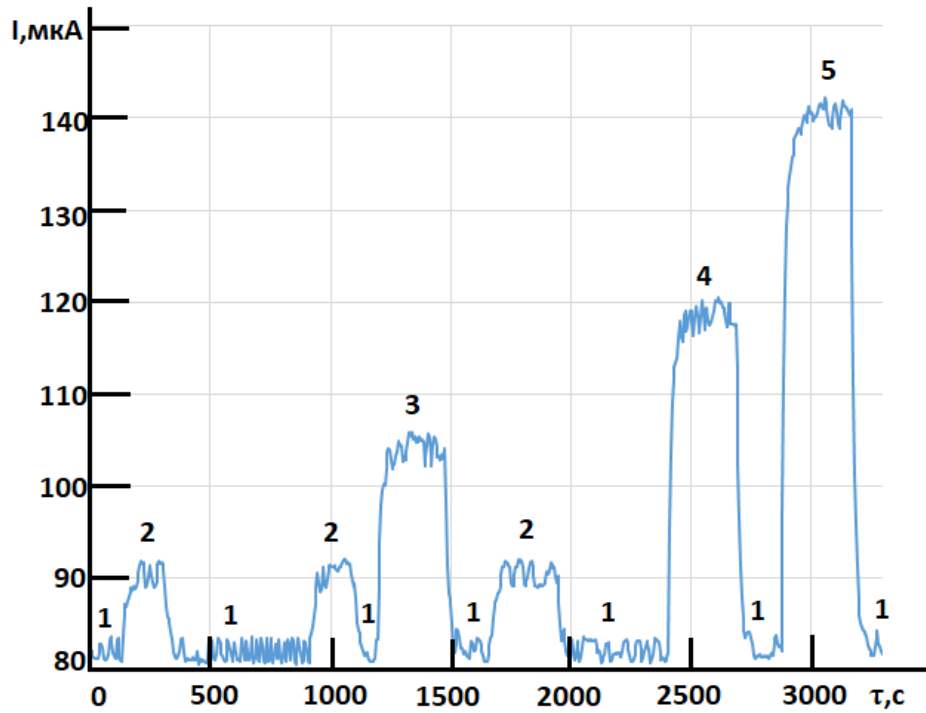


Рисунок 3.29 – Зміна вихідного сигналу сенсора з діоксиднорутенієвим робочим електродом (75мг RuO₂/г Ti) в часі за потенціалу 1,6 В під дією монооксиду нітрогену: Концентрації NO, мг/м³:
1 – 0; 2 – 2,35; 3 – 9,41; 4 – 18,83; 5 – 27,91.

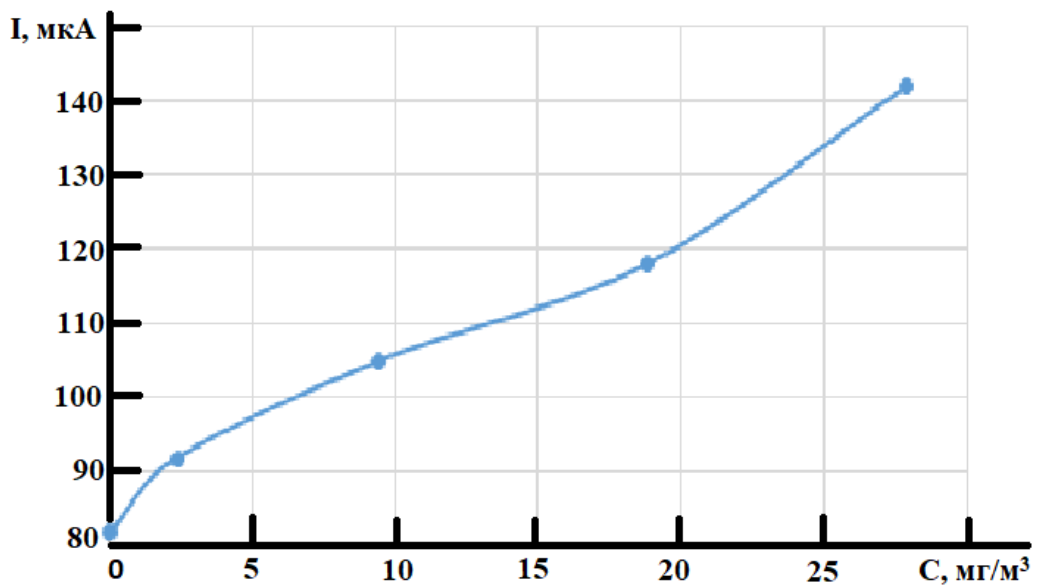


Рисунок 3.30 – Залежність вихідного сигналу сенсора з діоксиднорутенієвим робочим електродом (75мг RuO₂/г Ti) за потенціалу 1,6 В від концентрації монооксиду нітрогену.

Підсумовуючи отримані результати, можна стверджувати, що медіаторна система на основі йодату може бути використана в сенсорах для визначення відновних газів (діоксид сульфуру, монооксид нітрогену, сірководень) в комплексі з малоактивними електродними матеріалами на основі титану. Основним недоліком такої системи є значні фонові струми. Дослідити на якому рівні вони можуть стабілізуватися з часом не вдалося, через обмежений час електропостачання при проведенні експериментів.

3.6. Висновки до розділу

Таким чином, експериментально встановлено наступне:

1. Титан може виступати інертною струмопровідною основою в розчинах перхлоратної кислоти з концентрацією 5 моль/л в широкому діапазоні потенціалів завдяки природній оксидній плівці.

2. Відсутність окисно-відновних процесів за участі медіатора на поверхні компактного титану роблять неможливим його застосування як самостійного окисно-відновного електрода.

3. Реалізація окисно-відновного електрода за участі системи йодид-йодат можлива із використанням каталітично-активних електродів на титановій основі, на яких стадія відновлення йодату завершується утворенням йодиду, а не йоду. Остання реакція має значно більші енергетичні обмеження та призводить до блокування поверхні електрода та зменшення його каталітичної активності.

4. Встановлено, що збільшення концентрації медіаторної добавки дозволяє зробити максимуми окиснення та відновлення на циклічній вольтамперній кривій більш виразними, при цьому потенціали максимумів майже не зсуваються з підвищенням швидкості розгортки потенціалу, що вказує на переважно електрохімічну природу поляризації редокс процесів за участі йоду.

5. Підвищення концентрації медіаторної добавки призводить до наростання асиметрії процесів окиснення та відновлення зі збільшенням концентрації йодату переважним продуктом його відновлення стає йод I_2 , що є небажаним продуктом відновлення йодату внаслідок більш швидкого виснаження електроліту та зниження каталітичної активності електрода.

6. Використання електродів, виготовлених пресуванням порошкоподібного титану, активованого платиною, дозволяє реалізувати відтворювану редокс-систему йодид-йодат в перхлоратній кислоті за концентрації йодату 0,002 моль/л – 0,02 моль/л $NaIO_3$.

7. Встановлено, що медіаторна система на основі йодату може бути використана в сенсорах для визначення відновних газів (діоксид сульфуру, монооксид нітрогену, сірководень) в комплексі з малоактивними електродними матеріалами на основі титану.

РОЗДІЛ 4. СТАРТАП-ПРОЄКТ

4.1. Комерційна розробка як товарний продукт через систему питань «4 що»

Електрохімічні датчики газу широко використовуються у промисловості, задля забезпечення контролю повітряного середовища. Світовий ринок електрохімічних датчиків сегментується за типом (амперометричний, кондуктометричний та потенціометричний), типом газу, галузевою вертикаллю (область застосування) та регіонами (географічний ринок). На сьогоднішній день контроль повітряного середовища здійснюється газоаналізаторами на основі амперометричних сенсорів, адже вони відрізняються високою чутливістю, селективністю та швидкістю відгуку. Задля повного розуміння ідеї розробки запропонована схема, яка у повній мірі показує власний внесок у розробку та план дій для її реалізації [62].

Таблиця 4.1 – Структурно-логічна схема формування ідеї розробки

Питання	Відповіді
Що є?	Амперометричні сенсори для визначення відновних газів у повітрі.
Що якщо?	Застосувати йодат натрію в якості медіатора на різних за властивостями електродах.
Що ВАУ ?	Формування чутливої системи, в якій використання медіаторної добавки у великих чи малих концентраціях дозволяє регулювати процес генерування сигналу сенсора.
Що робити?	Дослідити вплив матеріалу електрода та концентрації медіатора на швидкість окисно-відновних реакцій за їх участі.

4.2. Аналіз внутрішнього та зовнішнього середовища розробки

4.2.1. Аналіз зовнішнього середовища

На даний момент, сенсори амперметричного типу в Україні не виробляють, однак ринок переповнений аналогами закордонного зразка. Зважаючи на цей фактор, український сегмент ринку проводить закупівлю газоаналітичних обладнань у закордонних виробників. Наприклад, компанія «Techno Life» спеціалізується на постачанні обладнання від світових лідерів виробництва : Endress+Hauser, IFM-electronic, MIYAWAKI, Negele Industrielectronic, Omron, Pepperl+Fuchs, Schneider Electric, Siemens та інші. Створення вітчизняного сенсора дозволить наповнити ринок товарами українського виробництва, що спричинить чимало позитивних результатів: попит та появу незалежних українських компаній з виробництва сенсорів [63].

Провідними виробниками амперометричних сенсорів у світі є : City Technology (Великобританія), Figaro Company (Сполучені Штати Америки), Membrapor Company (Швейцарія). Азіатсько-Тихоокеанський регіон домінував на ринку 2021 року, і на його частку припадало понад 32,0% світового доходу. Лідером виступила компанія Winsen Company (Китай), які розробили високоефективний датчик для відновного газу SO₂, з високою селективністю, швидким часом відгуку та стабільністю у вологому середовищі. Ця компанія постійно впроваджує інновації, активно працює з потенційними клієнтами (продає товар на міжнародний ринок) та створює масовість виробництв. Такий конкурент слугуватиме поштовхом для українського ринку, у майбутньому можлива співпраця для створення конкурентоспроможного середовища у вигляді договору про локалізацію виробництва, підписання угоди на володіння технології, впровадження її у виробництво та розширення кордонів виробництва на межі з Україною [20,64].

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» - підприємство наукового спрямування, яке щорічно випускає провідних фахівців європейського та світового рівня.

Кафедра технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського, на основі власних фундаментальних досліджень розробила оригінальні твердотільні електрохімічні сенсори нового покоління для моніторингу безпеки повітряного середовища. Створено мікрогенератори хлору, сенсорні блоки та сенсорні системи, які не потребують калібрування [65].

КПІ ім. Ігоря Сікорського виступає інвестором розробки та потенційним виробником амперометричних сенсорів з подальшим виходом на ринок. Така позиція може створити конкурентне середовище у світовому масштабі, адже крім випуску продукції буде впроваджено тестування цієї продукції та вдосконалення технології кваліфікованими фахівцями.

4.2.2. Аналіз внутрішнього середовища

Перевагою розробки є проста методика, можливість повторного використання ферментів та швидкий відгук сигналу сенсора. Посилення конкуренції на міжнародному ринку зумовлює потребу у вдосконаленні та розробці нових підходів до генерування та розвитку потенціалу розробки для її конкурентоспроможності.

Постійний потік даних про вплив забруднювачів повітря на здоров'я людини в країнах Азіатсько-Тихоокеанського регіону, стимулює попит на газові датчики для моніторингу якості повітря. Тривала урбанізація в регіоні також сприяє зростанню попиту на газові датчики.

Більш того, уряди Азіатсько-Тихоокеанського регіону вкладають значні кошти в проєкти "розумних міст", тим самим створюючи значний потенціал для інтелектуальних сенсорних пристроїв. Такі фактори надають можливість впровадити власну розробку та технологію у виробництво серії датчиків, тим самим впливаючи на зростання регіонального ринку [66].

4.3. Об'єднана характеристика зовнішнього та внутрішнього середовища

Наступні дві таблиці надають загальну інформацію зовнішнього та внутрішнього середовища, наочно відображаючи позитивні та негативні сторони наукової розробки.

Таблиця 4.2 – Таблиця загроз і можливостей зовнішнього середовища

Загрози	Можливості
«Старіння» технології сенсору	Гнучка модернізація технології сенсору
Збій в роботі сенсора	Оптимізація роботи сенсора
Втрата позицій на ринку	Пошук нового ринку
Корозія сенсору	Мультиваріативність методів вловлювання відновних газів

Таблиця 4.3 – Переваги та недоліки внутрішнього середовища

Переваги	Недоліки
Можливість вимірювання малих концентрацій	Чутливість до побічних речовин
Простота виготовлення приладу	Бюджетні затрати на реалізацію та підтримку газоаналітичного обладнання
Висока чутливість	Вузький температурний діапазон та короткий термін придатності
Монополізація	Відсутність конкуренції
Безперервне вимірювання в потоці газу	Корозійне руйнування металоконструкцій
Селективність сенсору	Не чистий вихідний газ
Уніфікація розробки	Малий сегмент українського ринку

4.4. Розрахунок оптимального рівня собівартості розробки

Вихідні дані до розрахунку:

- Загальний бюджет: 0,750 млн. грн
- Допустимі витрати: 0,500 млн. грн
- Продуктивність розробки за часом відгуку: < 40 с.
- Продуктивність розробки за чутливістю (Q): 60 nA/ppm
- Випуск продукції: 500 од./рік
- Термін експлуатації : 3 роки

Планується:

- Оренда лабораторії
- Закупівля обладнання
- Ліцензія та патентування
- Модернізація обладнання
- Витрати на реагенти

4.4.1. Розрахунок собівартості за витратним методом

Основою розрахунку ціни у витратному методі є вираз:

« $C = C + П$ », де C – ціна, C – собівартість, $П$ – прибуток.

Собівартість розрахуємо за формулою:

« $C = A + ОбЗ$ », де A – амортизація, $ОбЗ$ – оборотні засоби.

Статистично визначено, що амортизація становить 10% від витрат. Тоді :

$$A = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ (млн. грн)}$$

Оборотні засоби знайдемо за наступним виразом:

« $ОБЗ = Q \cdot T \cdot \text{Випуск}$ », де Q – продуктивність за чутливістю, T – термін експлуатації, Випуск – вартість випуску одиниці продукції (1000 грн/од).

$$ОБЗ = 60 \cdot 3 \cdot 1000 = 180\,000 \text{ грн} = 0,18 \text{ (млн. грн)}$$

$$C = A + ОБЗ = 0,05 + 0,18 = 0,23 \text{ (млн. грн)}$$

Вартість технології визначена розробником, вона складає - 65% від бюджету.

$$\Pi = 0,65 \cdot 0,5 = 0,325 \text{ (млн. грн)}$$

Тоді, прибуток становитиме:

$$\Pi = \Pi - C = 0,325 - 0,23 = 0,095 \text{ (млн. грн)}$$

Отже, маємо наступні економічні показники:

- Ціна: 0,325 (млн. грн)
- Собівартість: 0,23 (млн. грн)
- Прибуток: 0,095 (млн. грн)

4.4.2. Розрахунок собівартості за агрегатним методом

Лінійка сенсорів на сучасному ринку має наступний ціновий діапазон (враховуючи нестабільність ринку технологій):

- 1,9 (тис. грн)
- 3 (тис. грн)
- 0,8 (тис. грн)

Коефіцієнти вибірконості ринку складатимуть 0,3, 0,5 та 0,2 відповідно.

Середній прибуток складатиме:

- $\Pi = 0,3 \cdot 0,0019 + 0,5 \cdot 0,003 + 0,2 \cdot 0,0008 = 0,003 \text{ (млн. грн)}$
- $C = \Pi - \Pi = (0,0019 + 0,003 + 0,0008) - 0,003 = 0,0027 \text{ (млн. грн)}$
- $\Pi_a = C + \Pi = 0,003 + 0,0027 = 0,0057 \text{ (млн. грн)}$

Отже, маємо наступні економічні показники:

- Ціна: 0,0057 (млн. грн)
- Собівартість: 0,0027 (млн. грн)
- Прибуток: 0,003 (млн. грн)

4.4.3. Розрахунок собівартості за параметричним показником

Вартість затрат на майбутню модернізацію сенсора визначено інвестором, вона становитиме 15% від загального бюджету. Тоді, розрахуємо ціну за наступним виразом:

$$\Pi_{\text{п}} = \Pi_{\text{а}} + \text{Затрати} \cdot \text{Заг. бюджет} = 0,0057 + 0,15 \cdot 0,75 = 0,119 \text{ (млн. грн)}$$

$$C = 0,119 - 0,003 = 0,116 \text{ (млн. грн)}$$

$$\Pi = \Pi_{\text{п}} - C = 0,119 - 0,116 = 0,003 \text{ (млн. грн)}$$

Отже, маємо наступні економічні показники:

- Ціна: 0,119 (млн. грн)
- Собівартість: 0,116 (млн. грн)
- Прибуток: 0,003 (млн. грн)

Таблиця 4.4 - Розрахунок ціни за конкурентним методом

Назва методу	Переваги/Недоліки
Цінова війна	Не вигідно через відсутність вагомих конкурентів.
Престижних цін	Не вигідно через відсутність великої конкуренції профільних підприємств.
Проникнення	Вигідно через високу селективність та сучасність наукової розробки КПП.
Кривої засвоєння	Не вигідно через втрату потенційних ринків впровадження розробки.

4.4.4. Розрахунок собівартості за методом проникнення

Вихідні дані:

- Рентабельність розробки = 75%
- Ефективність (економічна) = 25%

Знайдемо прибуток за відношенням:

$$\langle \Pi = \frac{P}{E} \rangle, \text{ де } P - \text{рентабельність, } E - \text{ефективність (економічна).}$$

Тоді, собівартість – $\langle C = \Pi - \frac{P}{E} \rangle$, де Π – ціна установки.

Першопочатково, ціна буде залежати від попиту та готовності споживачів віддавати власні збереження. Відповідно розрахунок ціни буде здійснюватися наступним чином :

$\Pi = \Pi_{\text{п}} \cdot K_{\text{с}} \cdot L$, де $K_{\text{с}}$ – коефіцієнт попиту, %; L – грошовий ліміт який максимально може віддати споживач за одиницю продукції [67].

$$\Pi = 0,119 \cdot 0,95 \cdot 1 = 0,113 \text{ (млн. грн)}$$

$$C = \frac{\Pi}{1 + \frac{P}{E}} = 0,028 \text{ (млн. грн)}$$

$$\Pi = \Pi - C = 0,113 - 0,028 = 0,085 \text{ (млн. грн)}$$

Отже, маємо наступні економічні показники:

- Ціна: 0,113 (млн. грн)
- Собівартість: 0,028 (млн. грн)
- Прибуток: 0,085 (млн. грн)

4.4.5. Розрахунок собівартості на основі точки беззбитковості

Вихідні дані:

- НЕ змінні витрати: ліцензія (10% П), оренда лабораторії (20% бюджету), патентування (10% П) ;
- Змінні витрати: витрати на реагенти (40% витрат), витрати на обладнання (40% витрат);
- Рентабельність = 75%;
- Ефективність = 25% .

$$C = A + O\delta 3 = 7\% \cdot \text{Витрати} + 40\% \cdot \text{Витрати} + 40\% \cdot \text{Витрати} = 87\%$$

$$C = 0,87 \cdot 0,5 = 0,435 \text{ (млн. грн)}$$

Тоді, аналогічно до розрахунку собівартості за методом проникнення, знайдемо ціну і прибуток:

$$\Pi = C \cdot \left(1 + \frac{P}{E}\right) = 0,435 \cdot \left(1 + \frac{0,75}{0,25}\right) = 1,74 \text{ (млн. грн)}$$

$$\Pi = \Pi - C = 1,74 - 0,435 = 1,305 \text{ (млн. грн)}$$

Отже, маємо наступні економічні показники:

- Ціна: 1,74 (млн. грн)
- Собівартість: 0,435 (млн. грн)
- Прибуток: 1,305 (млн. грн)

Таблиця 4.5 - Результат дослідження прогнозу цінового ринку

Назва методу	Ціна одиниці, млн грн	Прибуток, млн грн	Собівартість, млн грн
Витратний	0,325	0,095	0,23
Агрегатний	0,0057	0,003	0,0027
Параметричний	0,119	0,003	0,116
Проникнення	0,113	0,085	0,028
На основі точки б.	1,74	1,305	0,435

Висновок

Прогноз цільового ринку України при впровадженні розробки підтверджує його недбалий стан. Аналіз цього сегменту демонструє що лише витратний метод придатний для промислового застосування (за умови відмови інвестора у збільшенні обсягу фінансування).

Промислова лінійка амперометричних сенсорів потребує значних витрат на стадії розробки, впровадження та тестування, через що собівартість значно домінуватиме над прибутком. Статистика на основі точки беззбитковості зображує верхню межу впровадження розробки на ринок, проте все ще не є придатною для інвестора.

Тому, для стрімкого попадання та утримання лідерських позицій обрано аналіз на основі витратного методу.

4.5. Ключові фактори успіху розробки

Для подальшої комерціалізації, методом Шонфільда було визначено ключові фактори успіху розробки. Суть методу полягає в тому, що за вихідні дані обираються технічні характеристики виробу, яким надається коефіцієнт вагомості для замовника товару. Відповідно до коефіцієнту вагомості, усім технічним характеристикам надається експертна оцінка, за п'ятибальною шкалою. Чим вища оцінка характеристики - тим краще цей виріб за технічним показником.

Таблиця 4.6 - Попередній аналіз для визначення ключового фактору за методом Шонфільда

Характеристика	КПІ ім. Ігоря Сікорського	ЗАТ “Украналіт”	City Technology (Великобританія)	Коефіцієнт вагомості характеристики
Кількість електродів, од.	4	3,5	4	0,14
Діапазон вимірювання, ppm	4	4	5	0,17
Час відгуку t 0.9 не більше, с.	5	4	3	0,19
Чутливість, nA/ppm	4	3	3,5	0,19
Діапазон робочої температури, °C	4	2	4	0,15
Строк придатності, років	5	2	3	0,16
				$\Sigma = 1$

4.6. Оцінка ринкових позицій інноваційної розробки

Таблиця 4.7 - Визначення ключових факторів виходу розробки на ринок

Характеристика	КПІ ім. Ігоря Сікорського	ЗАТ “Украналіт”	City Technology (Великобританія)
Кількість електродів, од.	56 %	49 %	56 %
Діапазон вимірювання, ppm	68 %	68 %	85 %
Час відгуку $t \leq 0.9$ не більше, с.	95 %	76 %	57 %
Чутливість, nA/ppm	76 %	57 %	66,5 %
Діапазон робочої температури, °C	60 %	30 %	60 %
Строк придатності, років	80 %	32 %	48 %

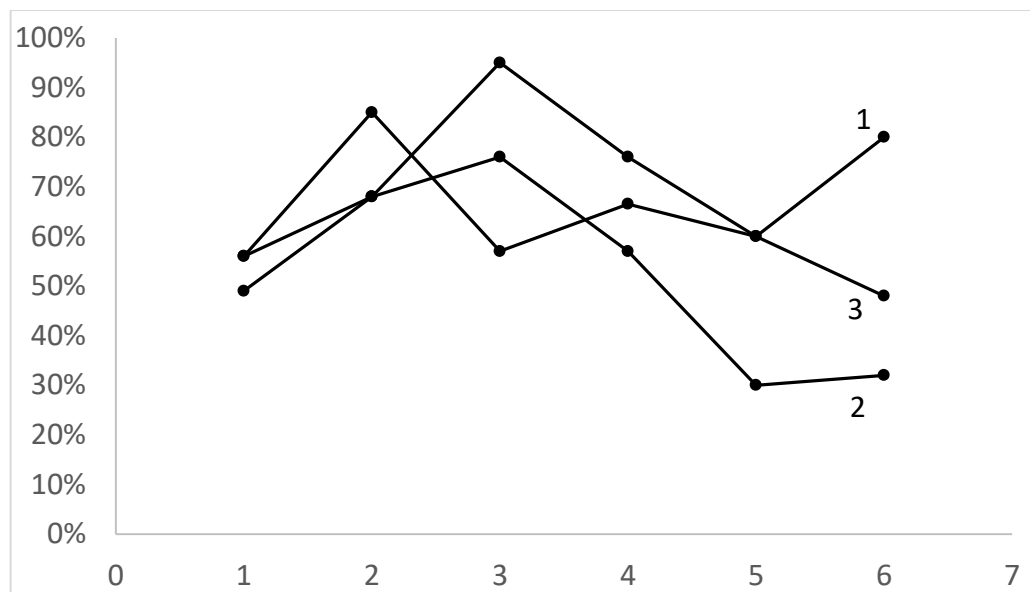


Рисунок 4.1 - Візуалізація результатів методу Шонфільда :

1 – КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2 – ЗАТ “Украналіт”, 3 – Membrapor Company

Висновок

За проведеними розрахунками можна зробити висновок, що ключовим фактором успіху даної розробки є час відгуку, з яким розробка виходить на ринок.

4.7. Формування бізнес-моделі комерціалізації розробки

Таблиця 4.8 – Бізнес-модель комерціалізації розробки

<i>Ключові партнери:</i> - КПІ ім. Ігоря Сікорського -ЗАТ “Украналіт” Права на розробку передаються - КПІ ім. Ігоря Сікорського	<i>Ключові види діяльності:</i> КВЕД-2010: клас 72.19 (Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук)	<i>Цінність пропозиції:</i> Чутлива амперометричні сенсори, в якій використання медіаторної добавки у певному діапазоні концентрацій дозволяє регулювати процес генерування сигналу.	<i>Відносини з клієнтами:</i> Договір про авторські права, захист розробки, а також контрактна основа застосування розробки	<i>Цільова аудиторія:</i> - Промислові підприємства (80% ринку); - Компанії еко-моніторингу (15% ринку); - Медзаклади (5% ринку).
	<i>Ключові ресурси:</i> - Матеріальні (обладнання, реагенти): Обладнання для лабораторного дослідження – 30% собівартості розробки, витрати на лабораторні дослідження – 35% собівартості, -Збір та тестування прототипу з подальшим введенням в експлуатацію – 25% собівартості - Не матеріальні витрати – 10% собівартості розробки		<i>Варіанти сбуту розробки:</i> - Медіа-сфера НТУУ “КПІ ім. Ігоря Сікорського” (офіційний сайт, наукові збірники, каталоги тощо); - офіційний сайт ЗАТ “Украналіт”.	
<i>Структура собівартості:</i> Мінімальна собівартість розробки складає - 0,23 млн. грн, прибуток – 0,095 млн. грн.		<i>Джерела отримання прибутку:</i> - Продаж розробки на ЗАТ “Украналіт”; - Продаж розробки цільовій аудиторії.		

Особливість бізнес-моделі комерційної розробки полягає у її високій селективності та можливості працювати у режимі безперервного виробничого циклу. Впровадження розробки дозволить стрімко заповнити більшу частину сегменту вітчизняним виробником, що створить конкурентоспроможне середовище для європейських компаній на ринку України, і дозволить українським фірмам збільшити обсяги збуту.

Амперометричні сенсори перш за все потребують галузі, які напряду пов'язані з токсичними газовими викидами або їх контактуванням з людиною: машинна промисловість, хімічна промисловість, медичні лабораторії тощо.

Продаж розробки буде здійснюватися на контрактній основі, який враховуватиме юридичний і правовий захист амперометричного сенсору. Вихід на ринок в якості лідера дозволить більш детально досліджувати його колювання і тим самим запобігти кризисним ситуаціям українських виробників.

Головним інвестором розробки виступає Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», який зацікавлений у створенні передових методів і засобів, а також модернізації застарілих технологій для потреб промислової, комерційної та побутової сфери.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНА ПРАЦІ ПІД ЧАС ВИКОНАННЯ НДР

Робота з хімічними речовинами та електричними приладами створює ряд можливих загроз, таких як: хімічний опік, ураження електричним струмом, хімічне отруєння, пожежна небезпека тощо. Даний розділ містить у собі принципи дії реактивів та обладнання, який враховує заходи щодо створення безпечних та комфортних умов під час виконання лабораторних дослідів. Практична частина магістерської дисертації розроблена згідно вимог техніки безпеки та охорони праці.

Лабораторні досліді для наукової роботи виконані за допомогою наступних реагентів:

Перхлоратна кислота (HClO_4) – одноосновна сильна кислота маслянистої структури. Вона не має запаху, кольору, але добре розчиняється у воді. По мірі збільшення концентрації та температури безводної перхлоратної кислоти – збільшується її окисна властивість та зменшується стабільність (летючість). Перхлоратна кислота не горюча, але може сприяти займанню інших речовин. Багато хімічних та фізичних реакцій за участі кислоти можуть призвести до пожежі або вибуху, тому слід уважно слідкувати за сумісністю реагуючих речовин та уникати підігрівання концентрованих розчинів. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони – 1 (мг/м³) [68].

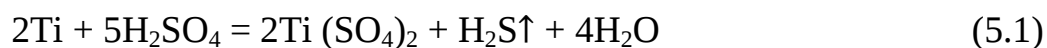
Вплив перхлоратної кислоти несе велику загрозу людському здоров'ю. Вдихання, проковтування або контакт (шкіра, очі) з кислотою або її парами може призвести до серйозних травм, опіків або смерті. При роботі з перхлоратною кислотою слід одягати халат, захисні окуляри, респіратор, гумові рукавиці. Ємність з кислотою слід зберігати в добре провітрюваному приміщенні уникаючи сусідства з органічними речовинами та іншими горючими матеріалами.

Надлишок перхлоратної кислоти або відходи, які містять цю речовину, слід поміщати у відповідний контейнер з чітким маркуванням та проводити утилізацію відходів згідно інструкції установи [68].

Сульфатна кислота (H_2SO_4) – сильна двохосновна кислота. Вона в'язка, розчинна у воді, без кольору (з підвищенням концентрації набуває жовтуватого відтінку) та запаху. Їй притаманні високі гігроскопічні властивості, тобто легко поглинає воду з повітря. Також, концентрована сульфатна кислота є сильним окисником, та реагує з багатьма металами за високих температур. Вона володіє високою реакційною здатністю, та здатна займати дрібнодисперсні горючі матеріали при контакті з ними. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони – 1 (мг/м³) [69,70].

Концентрована сульфатна кислота при контакті зі шкірою людини здатна викликати серйозні глибокі опіки, тоді як розведена – викликає подразнення шкіряних покриттів. Потрапляння кислоти в очі може призвести до руйнування слизового шару ока. Можливе ковтання сульфатної кислоти може спричинити ерозію зубів та внутрішні опіки органів тіла. Працюючи з сульфатною кислотою слід одягати халат, лабораторні рукавиці та окуляри, ємність зберігати окремо від органічних речовин та горючих матеріалів. Кислоту утилізують зливанням в каналізацію з додаванням великої кількості води, також утилізують додаючи кальциновану соду та гашене вапно [70].

Процес травлення титану в сульфатній кислоті супроводжується виділенням небезпечного газу H_2S :



Сірководень (H_2S) – їдкий та легкозаймистий газ без кольору, з характерним запахом тухлих яєць. Газ малорозчинний у воді, суміш сірководню з повітрям є вибухонебезпечною. Сірководень - токсичний газ 2 класу небезпеки, що діє безпосередньо на нервову систему. Сірководень притупляє нюховий нерв через що інтоксикація може статися раптово. Відчутний запах H_2S - за концентрації 1,4 - 2,3 мг/м³, значний запах - 4 мг/м³,

важкий запах - від 7 мг/м³. Гостре отруєння настає вже за концентрацій 0,2 - 0,3 мг/л, концентрація понад 1 мг/л (0,1% концентрація газу в повітрі) - смертельна для людини.

Ознаки сильного отруєння сірководнем: набряк легенів, судоми, параліч нервів, подальша кома. Якщо в повітрі міститься від 0,02% H₂S, то відчувається запаморочення, головний біль, нудота та досить швидко звикання до запаху тухлих яєць. Хронічне отруєння погіршує зір, уражає слизову оболонку ока, можливе виникнення кон'юнктивіту. У разі отруєння сірководнем потрібно терміново вийти на свіже повітря, прийняти серцеві та дихальні аналептики, залізовмісні препарати, глюкозу, вітаміни. Задля власної безпеки рекомендовано використовувати захист органів дихання з подачею повітря під надлишковим тиском. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони – 10 (мг/м³) [2,69].

Хлоридна кислота (HCl) – сильна одноосновна кислота. Це прозора, безколірна (технічна кислота може мати жовтуватий відтінок через вміст домішок заліза, хлору або органічних речовин) їдка рідина з різким запахом. Хлоридна кислота проявляє корозійно-активні властивості, вона розчиняє метал з утворенням солі та виділенням газоподібного водню. Також, вона активно взаємодіє з лугами та водою, з утворенням великої кількості тепла. Кислота не є горючою або вибухонебезпечною, але при контакті з металами утворений газоподібний водень є легкозаймистим. При концентрації кислоти вище 19,6% та за умови волого повітря - вона може димитися, утворюючи агресивну атмосферу. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони – 0,1-1,0 (мг/м³) [69,71].

Концентрована хлоридна кислота може викликати сильні опіки шкіри, потрапляння в очі може пошкодити зір. Ковтання може призвести до опіків горла, ерозії ротової порожнини та травного тракту. Вдихання газоподібного хлороводню може викликати сильні подразнення та ушкодження верхніх дихальних шляхів та легенів. Рекомендовано при роботі з кислотою носити : спеціальний лабораторний халат, рукавиці, захисні окуляри та респіратор.

Утилізувати відпрацьований розчин хлоридної кислоти слід в каналізаційні стоки, попередньо розбавивши та нейтралізувавши її. В іншому випадку, відходи що містять цю кислоту слід поміщати в спеціальні контейнери з маркуванням, та утилізувати згідно інструкції установи [71].

Йодат натрію (NaIO_3) – сіль лужного металу та йодатної кислоти. Вона має кристали білого кольору та високу розчинність у воді. Сіль не горюча, зазвичай стабільна, хоча руйнується при підвищених температурах та тисках. Слід уникати тілесного контакту з даною речовиною, оскільки вона є сильним окисником. При роботі з сіллю рекомендовано використовувати халат, захисні окуляри та засоби захисту органів дихання [72].

Лабораторні досліди для наукової роботи виконані за допомогою наступних допоміжних та основних одиниць обладнання:

Потенціостат. Лабораторний дослід також передбачав роботу з електроприладом, таким як потенціостат PGStat500n. З метою запобігання електротравматизму рекомендовано слідувати безпечній експлуатації установки:

- 1) Обладнання повинно бути електростатично заземленим;
- 2) У разі аварійного вимкнення електроенергії - потенціостат повинен бути негайно вимкнений з електричної мережі;
- 3) Уникати потрапляння будь-якої рідини на електричні кабелі, штепсельні розетки, вимикачі та інші ділянки які проводять електричний струм;
- 4) Не торкатися голими руками ділянки з пошкодженою ізоляцією;
- 5) У випадку пожежі, прилад має бути негайно знеструмлений. Гасіння повинно відбуватися з допомогою вуглекислотного вогнегасника відповідно до вимог ДСТУ 3734-98 та ДСТУ 3675-98 [73].

Ртутно-сульфатний електрод. Небезпекою для людського здоров'я є наявність сульфату ртуті у даному електроді. Сульфат ртуті (I) (Hg_2SO_4) – токсична сполука металу у вигляді білого або блідо-жовтого порошку, який під

дією світла стає сірого кольору. Дана речовина не має запаху, є нерозчинною у воді та розкладається при нагріванні утворюючи пари ртуті. Вдихання парів ртуті може викликати біль у горлі, кашель та утруднене дихання. Контакт зі шкірою та очами може викликати почервоніння, відчуття печіння та біль. Рекомендовано при роботі з електродом одягати рукавиці, захисний костюм та засоби захисту органів дихання. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони – 0,2/0,05 (мг/м³) [69,74].

Для дотримання норм охорони праці під час роботи в хімічній лабораторії висунуто такі загальні рекомендації:

- Лабораторне приміщення має бути оснащено первинними засобами пожежогасіння відповідно до вимог (НАПБ А.01.001-2004), затверджених наказом Міністерства України [73];
- Хімічна лабораторія повинна бути обладнана загальнообмінною примусовою вентиляцією, а місця з накопиченням шкідливих та токсичних речовин – локальними відсмоктувачами, відповідно до вимог затверджених наказом Державного комітету України з промислової безпеки (НПАОП 0.00-1.27-09) [73];
- Необхідно оснастити приміщення локальними системами пожежної сигналізації та пожежогасіння відповідно до вимог (ДБН В.2.5-56:2010) «Інженерне обладнання будинків і споруд. Системи протипожежного захисту» [73];
- Приміщення лабораторії має забезпечуватися штучним, природним та суміщеним освітленням, відповідно до вимог (ДБН В.2.5-28-2006) «Природне і штучне освітлення». Світильники місцевого освітлення повинні влаштовуватись таким чином, щоб працююча людина могла змінити напрям світлового потоку згідно (ГОСТ 12.2.007.0-75) [73];
- Вміст газу, пилу та пари шкідливих речовин не має перевищувати ГДК, яке встановлене відповідно до (ГОСТ 12.1.005-88). Щорічно лабораторія

повинна проводити аналіз на вміст шкідливих речовин у робочій зоні, згідно (ГОСТ 12.1.005-88) [73].

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що титан може виступати інертною струмопровідною основою в розчинах перхлоратної кислоти з концентрацією 5 моль/л в широкому діапазоні потенціалів завдяки природній оксидній плівці.

2. Реалізація окисно-відновного електрода за участі системи йодид-йодат можлива із використанням каталітично-активних електродів на титановій основі, на яких стадія відновлення йодату завершується утворенням йодиду, а не йоду. Остання реакція має значно більші енергетичні обмеження та призводить до блокування поверхні електрода та зменшення його каталітичної активності.

3. Встановлено, що збільшення концентрації медіаторної добавки дозволяє зробити максимумами окиснення та відновлення на циклічній вольтамперній кривій більш виразними, при цьому потенціали максимумів майже не зсуваються з підвищенням швидкості розгортки потенціалу, що вказує на переважно електрохімічну природу поляризації редокс процесів за участі йоду.

4. Показано, що підвищення концентрації медіаторної добавки призводить до наростання асиметрії процесів окиснення та відновлення зі збільшенням концентрації йодату переважним продуктом його відновлення стає йод I_2 , що є небажаним продуктом відновлення йодату внаслідок більш швидкого виснаження електроліту та зниження каталітичної активності електрода.

5. Показано, що використання електродів, виготовлених пресуванням порошкоподібного титану, активованого каталітично-активними матеріалами, дозволяє реалізувати відтворювану редокс-систему йодид-йодат в перхлоратній кислоті за концентрації йодату 0,002 моль/л – 0,02 моль/л $NaIO_3$.

7. Встановлено, що медіаторна система на основі йодату може бути використана в сенсорах для визначення відновних газів (діоксид сульфуру, монооксид нітрогену, сірководень) в комплексі з малоактивними електродними матеріалами на основі титану.

8. Під час розробки стартап-проєкту дисертації враховано шляхи виведення системи на ринок з можливим подальшим виготовленням партії сенсорів на основі розробленої системи. Дана розробка, в порівнянні з конкурентами на ринку, буде переважати за фактором селективності та можливістю роботи в безперервному виробничому циклі. Впровадження розробки дозволить стрімко заповнити більшу частину сегменту вітчизняним виробником, що створить конкурентоспроможне середовище для європейських компаній на ринку України, і дозволить українським фірмам збільшити обсяги збуту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Martínez-Ahumada E., Díaz-Ramírez M. L., Miriam de J. Velásquez-Hernández, Vojtech J., Ibarra I. A. Capture of toxic gases in MOFs: SO₂, H₂S, NH₃ and NO_x / *Chemical science*. 2021. Vol. 12, no. 20. P. 6772–6799. URL: <https://doi.org/10.1039/d1sc01609a> (date of access: 11.12.2022).
2. Hydrogen sulfide properties. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0122872.htm (дата звернення: 11.12.2022).
3. Difference Between H₂S and SO₂. URL: <https://www.differencebetween.com/difference-between-h2s-and-so2/#H2S%20vs%20SO2%20in%20Tabular%20Form> (дата звернення: 11.12.2022).
4. Наказ Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць: наказ Міністерства охорони здоров'я України 14 січня 2020 № 52. Дата реєстрації в міністерстві юстиції: № 156/34439 від 10.02.2020 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0156-20#Text> (дата звернення: 11.12.2022).
5. Sulfur dioxide properties. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4323183.htm (дата звернення: 11.12.2022).
6. Золотов Ю.А. Химические сенсоры. // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45, № 7. – С. 1255–1258.
7. Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды. // Сенсор – 2001. – №2. – С. 2-10.
8. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ – Київ.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
9. Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G., Kumar, A. (2022). Electrochemical sensors and their applications: A Review. *Chemosensors*, 10 (9), 1–22. URL: <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090363> (date of access: 11.12.2022).

10. Як користуватися газоаналізатором. URL: <https://storgom.ua/ua/novosti/kak-polzovatsya-gazoanalizatorom.html> (дата звернення: 11.12.2022).
11. Stradiotto, N. R., Yamanaka, H., & Zandoni, M. V. (2019). Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2), 159 – 173. URL: <https://doi.org/10.1590/s0103-50532003000200003> (date of access: 11.12.2022).
12. Electrochemical methods of analysis. URL: https://tdmuv.com/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/en/pharm/prov_pharm/ptn/analytical%20chemistry/2%20course/22%20Electrochemical%20methods%20of%20analysis.htm (date of access: 11.12.2022).
13. Sharma, N., Mutreja, V., & Kaur, H. (2020). Electrochemical sensors. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 7(7). ISSN 2515-8260.
14. Wang, Y., Xu, H., Zhang, J., & Li, G. (2012). Electrochemical sensors for clinical analysis. *Sensors*, 8(4), 2043–2081. URL: <https://doi.org/10.3390/s8042043> (date of access: 11.12.2022).
15. Moos, R., Sahner, K., Fleischer, M., Guth, U., Barsan, N., & Weimar, U. (2011). Solid state gas sensor research in Germany – A status report. *Sensors*, 9(6), 4323–4365. URL: <https://doi.org/10.3390/s90604323> (date of access: 11.12.2022).
16. Loutfy H. Madkour, Savaş Kaya, LeiGuo, Cemal Kaya. Quantum chemical calculations, molecular dynamic (MD) simulations and experimental studies of using some azodyes as corrosion inhibitors for iron. Part 2: Bis–azodye derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2018. 01 - 64 p.
17. Alexandru Ciucu, A. (2014). Chemically modified electrodes in biosensing. *Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 05(03). URL: <https://doi.org/10.4172/2155-6210.1000154> (date of access: 11.12.2022).
18. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа - М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
19. Kim, J. H., Suh, Y. J., Park, D., Yim, H., Kim, H., Kim, H. J., Yoon, D. S., & Hwang, K. S. (2021). Technological advances in electrochemical biosensors for the

- detection of disease biomarkers. *Biomedical Engineering Letters*, 11(4), 309–334. URL: <https://doi.org/10.1007/s13534-021-00204-w> (date of access: 11.12.2022).
20. Cretescu I., Lutic D., Manea L.. Electrochemical Sensors for Monitoring of Indoor and Outdoor Air Pollution / *Electrochemical Sensors Technology*. edited by Mohammed Rahman, Abdullah Asiri. London: IntechOpen, 2017. URL: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68512> (date of access: 11.12.2022).
 21. Breiter M.W. Electrochemical Process in Fuel Cells. - Berlin: Springer, 1969 - P. 238.
 22. Product Data Handbook, Issue 4.0, V.I: Safety, City Technology Ltd., CT Centre, Portsmouth, England, 1997.
 23. Mackereth F. J. H. // J. Sci. Instr. 1964. - 41. - P. 38.
 24. Dräger. Газоизмерительные приборы Рас III. Третье поколение персональных газоизмерительных приборов. Киев, 1998.
 25. Pierre Sennequier. Signal conditioning for electrochemical sensors. AN4348 Application note for platformst. com. 2017. 01 - 27 p.
 26. Korotcenkov, G., Han, S. D., & Stetter, J. R. (2009). Review of electrochemical hydrogen sensors. *Chemical Reviews*, 109(3), 1402–1433. URL: <https://doi.org/10.1021/cr800339k> (date of access: 11.12.2022).
 27. Stetter, J. R., & Li, J. (2008). Amperometric Gas Sensors a Review. *Chemical Reviews*, 108(2), 352–366. URL: <https://doi.org/10.1021/cr0681039> (date of access: 11.12.2022).
 28. LinhongjiaXiong, Richard G. Compton. Amperometric Gas detection: A Review. *Journal International Science*. Vol 9. 2014. 7152 – 7181 p.
 29. Halilović, N. (2018). Biosensors for detection of Hydrogen peroxide, L-ascorbic acid and catechol in form of student experiments. *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, 4(3). URL: <https://doi.org/10.15406/ijbsbe.2018.04.00103> (date of access: 11.12.2022).
 30. Baron, R., & Saffell, J. (2017). Amperometric gas sensors as a low cost emerging technology platform for Air Quality Monitoring Applications: A Review.

- ACS Sensors, 2(11), 1553–1566. URL: <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00620> (date of access: 11.12.2022).
31. Luke James Saunders. Amperometric Gas Sensor Technologies. School of Natural and Environmental Sciences Newcastle University. 2020. 01 - 234 p.
 32. NobuyukiYoshida, KazuyoshiYano, T Morita, S. J. McNiven, HideakiNakamura, I. Karube. A mediator-type biosensoras a new approach to biochemical oxygen demand estimation. *Journal The Analyst*. Vol 125. 2010. 2280 - 2284 p.
 33. Toxic Gas Monitoring Instrumentation, Interscan Corporation, Chatsworth, CA. 91311, USA.
 34. Carey W.-P. Sensors and Actuators. - 1986. - 9. - P. 223-234.
 35. Fabian L.// Chemie-Anlagen-Verfahren. - 1986.-P. 95-102.
 36. LinhongjiaXiong. Amperometric Gas Sensing. *Publishedby St John's College*. 2014. 01 - 207 p.
 37. Jacques Fouletier, Pierre Fabry. Chemical and Biological Microsensors. Publishedby ISTE Ltd. 2010. 113 - 170 p.
 38. Long, C.-J., He, Y.-H., & Guan, Z. (2022). Photocatalysis and Electrochemistry. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 20(13), 2544–2561 p.
 39. Hamid R. Zare, ZahraShekari. Types of monitoring biosensor signals. Published by Elsevier Inc. 2019. 135 - 166 p.
 40. Коваль Ю.А. Застосування датчиків газу компанії Membrapor . URL: <https://storage.sea.com.ua/files/links/el-2-20081504007338.pdf> (дата звернення: 11.12.2022).
 41. Косогін О.В., Кушмирук А.І., Лінючева О.В., Букет О.І., Лінючев О.Г. Медіаторні системи для сенсорних засобів моніторингу довкілля / Promising materials and processes in applied electrochemistry. Editor-in-chief V. Z. Barsukov. - Kyiv: KNUTD, 2020. - 288 p. – P. 156-168.
 42. Hanafi, R., Mayasari, R. D., Masmui, Agustanhakri, Raharjo, J., &Nuryadi, R. (2019). Electrochemical sensor for Environmental Monitoring System: A Review.

The 8th national physics seminar 2019. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5132657> (date of access: 11.12.2022).

43. Beurer. Інструкція з експлуатації системи контролю рівня глюкози в крові. URL : <https://www.medtechnika.com.ua/media/pdf/GL-50.pdf> (date of access: 11.12.2022).

44. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. - К.: Либідь, 1993 - 544 с.

45. Пат. ПНР № 136792. Індикатор хлору. 31.03.1987.

46. Заявка Японії G № 61-54461 G 01 N 27/56. Спосіб і прилад для визначення концентрації хлору. 02.12.1986.

47. А.с. ЧССР №237506. Кулонометричний аналізатор для визначення окисників. G 01 N 27/12, 22.08.1985.

48. Пат. України № 43422. Кл. G01 N 27/00. Електрохімічна комірка для кількісного визначення кисневмісних окислювальних газів у повітрі / В.П. Чвірук, О.І. Букет, О. В. Лінючева: Опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11.

49. Chviruk V.P., Linyucheva O.V., Buket A.I. The ozone adsorption, decomposition and reduction on the solid-state electrochemical cells / Extended Abstracts 49th Annual Meeting ISE. - V. 1. - Katakushu. - Japan. - 1998. - P. 327-330.

50. Chalupczok S., Kurzweil P., Hartmann H. Impact of various acids and bases on the voltammetric response of platinum group metal oxides. *International journal of electrochemistry*. 2018 Vol. 2018. P.1 – 6. URL: <https://doi.org/10.1155 /2018/ 1697956> (date of access: 11.12.2022).

51. Pourbaix M. Atlas D'équilibres électrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p.

52. Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности. – Л.: Химия, 1978. – 200 с.

53. Kelly Eugene J. Electrochemical Behavior of Titanium // *Modern Aspects of Electrochemistry*. – 1982. – №14 – P.319 – 424.

54. Щербаков А.И., Андреева Т.Э. Механизм и кинетика активного и активно-пассивного растворения титана в кислых средах// Защита металов, 1995, Т.31, №1 С.26 – 30.
55. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М.: Химия, 1977. - 264с.
56. Левин, А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В. Помосов. – М. : Металлургия, 1979. – 312 с.
57. Badea Gabriela. Autocatalytic reduction of iodate at the platinum electrode in 0,5M H₂SO₄ solutions. Revue Roumaine de Chimie. 2007. Vol 52. no. 2. P. 491-498
58. H.R. Zare, F. Chatraei, Sens. Actuators B 160 (2011) 1450-1457.
59. A. Balamurugan, K.C. Ho, S.M. Chen, T.Y. Huang, Colloids Surf. A 362 (2010) 1-7.
60. H.R. Zare, S.H. Hashemi, A. Benvidi, Anal. Chim. Acta 668 (2010) 182-187.
61. Феттер К. Электрохимическая кинетика: М. «Химия», 1967г. – 856с.
62. Global electrochemical sensor market - growth, trends . URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-electrochemical-sensors-market-industry> (date of access: 11.12.2022)
63. Сайт компанії “Techno Life”. URL : <http://t-life.com.ua/about> (date of access: 11.12.2022)
64. Gas sensor market size & share report, 2022 - 2030. Market Research Reports & Consulting | Grand View Research, Inc. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market> (date of access: 11.12.2022).
65. Уніфікована серія амперометричних сенсорів що розроблені на базі кафедри електрохімії КІП ім. Ігоря Сікорського. URL: <https://electrochemistry.kpi.ua/sites/default/files/sensor.pdf> (date of access: 11.12.2022).
66. Electrochemical Gas Sensor Market By Type (Potentiometric Sensors, Amperometric Sensors and Conductometric Semsors) : Global Opportunity Analysis

- and Industry Forecast, 2022-2029. URL: <https://www.alliedmarketresearch.com/-electrochemical-gas-sensor-market-A08819> (date of access: 11.12.2022).
67. О. В. Калініченко, О. Д. Плотник. / Економіка підприємства. Практикум : [навчальний посібник]– К. : Кондор, 2012. – 600 с.
68. Properties perchloric acid. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4348487.htm (date of access: 11.12.2022)
69. Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони . URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0741-20#Text> (дата звернення: 11.12.2022)
70. Properties sulfuric acid. URL: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9675634_EN.htm (date of access: 11.12.2022)
71. Properties hydrochloric acid. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7421538.htm (date of access: 11.12.2022)
72. Properties sodium iodate . URL: <https://www.chemicalbook.com/msds/sodium-iodate.htm> (date of access: 11.12.2022)
73. Про затвердження Правил охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1648-12#Text> (date of access: 11.12.2022)
74. Properties mercurous sulfate . URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0259783.htm (date of access: 11.12.2022)

УДК 001.891"313"(063)
М 58

**Міждисциплінарні наукові дослідження в реаліях
М 58 сьогодення.** Матеріали науково-практичної конференції
(м. Вінниця, 25-26 листопада 2022 р.). – Одеса:
Видавництво «Молодий вчений», 2022. – 100 с.
ISBN 978-617-8074-30-2

У збірнику представлені матеріали науково-практичної конференції «Міждисциплінарні наукові дослідження в реаліях сьогодення». Розглядаються загальні питання архітектури, біологічних наук, культурології, національної безпеки, соціологічних наук та інші.

Збірник призначений для науковців, викладачів, аспірантів та студентів, а також для широкого кола читачів.

УДК 001.891"313"(063)

ISBN 978-617-8074-30-2

© Колектив авторів, 2022
© Видавництво «Молодий вчений», 2022

ДОДАТОК А

м. Вінниця, 25-26 листопада 2022 р. | 91

Павленко Д.В.

студентка;

Косогін О.В.

кандидат технічних наук доцент;

Кушмирук А.І.

кандидат технічних наук, старший викладач,

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

МЕДІАТОРНІ СИСТЕМИ, ПРИДАТНІ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОВНИХ ГАЗІВ

Підтримання сучасної екологічної безпеки вимагає безперервного контролю за рівнем забруднюючих речовин в повітрі, джерелами яких можуть бути організовані викиди (технічні відпрацьовані та вентиляційні гази), так і неорганізовані викиди (газовиділення з речовин, матеріалів тощо). Даний вид моніторингу навколишнього середовища дозволяє швидко визначити джерела викидів, їх першопричину, усунути порушення технологічного процесу з мінімальними втратами та підтримувати безпечний рівень забруднення повітря. Тому існує нагальна потреба у створенні безперервно діючої комплексної багатофункціональної газоаналізуючої системи на основі малогабаритних (мініатюрних) сенсорних пристроїв, здатних функціонувати за нестабільних та агресивних навколишніх умов [1].

Електрохімічні давачі газу (сенсори) широко використовуються в біогазових установках, електростанціях та в хімічній промисловості для виявлення токсичних газів. Сенсори забезпечують точність визначення, відтворюваність та селективність по відношенню до певного типу газу в діапазоні декількох ppm (1 об'ємна мільйонна частка). Вони також використовуються у гірничовидобувній промисловості при добуванні нафти або газу, оскільки давачі мають міцну конструкцію, низьке енергоспоживання та стійкість до впливу шкідливих газів [2].

Одними з найрозповсюджених видів електрохімічних сенсорів є амперометричні, які засновані на виявленні електроактивних речовин, що беруть участь у процесах хімічного або біологічного розпізнавання. За

допомогою амперометрії сигнал струму генерується в результаті відновлення або окислення електроактивних продуктів на поверхні робочого електрода. Потенціал, прикладений між робочим електродом і електродом порівняння, слугує електрорушійною силою для реакції перенесення електронів електроактивних частинок. Задля забезпечення швидкого перенесення електронів, в таких системах використовують медіатори, які приймають участь у окисно-відновних реакціях та дозволяють працювати з низькими потенціалами, тим самим зменшуючи вплив різних перешкод на перебіг реакцій. Перевагою застосування медіаторів є висока селективність газової системи, простота та можливість їх багаторазового використання [1; 3].

Методика експериментів

Метою експериментів було встановлення:

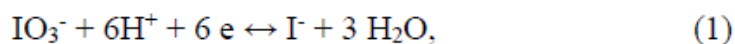
- впливу матеріалу електрода на електрохімічну поведінку медіаторної системи;
- впливу концентрації медіатора та швидкості розгортки потенціалу на швидкість окисно-відновних реакцій за його участі.

Дослідження електрокаталітичних властивостей медіаторної добавки було проведено методом аналізу поляризаційних кривих, отриманих у потенціостатичному режимі зі швидкістю розгортки 5 мВ/с – 100 мВ/с за допомогою потенціостату PGStat500n. Для дослідження залежності фонового струму від потенціалу індикаторного електрода в медіаторній системі було приготовлено та використано розчини із різним вмістом медіаторної добавки. Досліджували можливість використання для аналізу медіаторної системи титанового та титан-платинованого електродів. Титан в роботі використовували марки ВТ-1-0.

Титан-платинований електрод виготовляли пресуванням 0,2 г порошку титану, активованого платиною, у вигляді диску діаметром 18 мм під зусиллям 90 кН, що перевищує межу текучості титану. Платинування титану проводили термохімічним розкладанням платинохлороводневої кислоти [4]. Вміст платини в покритті склав 50 мг платини на 1 г порошку титану. Пористість пресованого електрода відповідала близько 20-30%.

Дослідження проводили в фоновому розчині перхлоратної кислоти концентрацією 5 моль/л. В якості електрода порівняння був використаний ртутно-сульфатний електрод, допоміжний електрод – титановий. Значення отриманих потенціалів переведено у водневу шкалу.

Медіатором слугувала сіль – йодат натрію NaIO_3 , яка здатна до зворотних редокс-перетворень відповідно до реакції



стандартний потенціал якої складає $E^0 = 1,085\text{ В}$ [5].

Результати експериментів

Результати досліджень, проведених на пластинчастому електроді з титану (рис. 1), свідчать про інертність струмопровідної основи до наявності медіаторної добавки в системі, оскільки наявність окисно-відновних реакцій у розчині електроліту відобразилася б певними змінами струму на катодній та анодній частинах поляризаційної кривої. Майже лінійне збільшення густини струму при застосуванні вищих швидкостей розгортки потенціалу пов'язано зі зростанням зарядних струмів з підвищенням поляризації електрода.

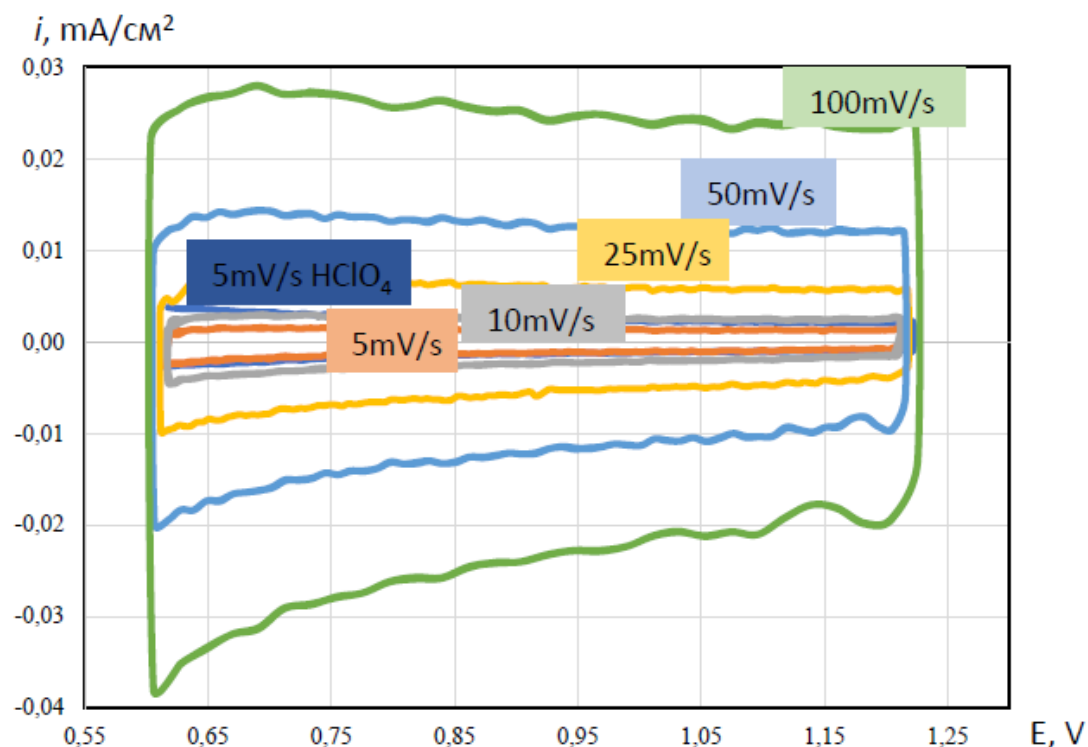


Рис. 1. Потенціодинамічні поляризаційні криві на титановому електроді в розчині 5 моль/л HClO_4 та з додаванням 0,2 моль/л NaIO_3 за різних швидкостей розгортки потенціалу

Джерело: розроблено авторами

Введення в фоновий розчин медіаторної системи призводить до появи значних струмів, зумовлених перебігом окисно-відновних процесів (1). Струм у максимумі кривої зростає пропорційно концентрації окисненої форми частинок. Зміна напрямку поляризації призводить до відновлення окислених частинок і їх заміщення на відновлені частинки.

Дослідження на електроді з платинованого титану (рис. 2) демонструють про перебіг струму при зміщенні електродного потенціалу від безструмового в анодну сторону, що зумовлено збільшенням ступеня заповнення поверхні платинованого-титану киснем.

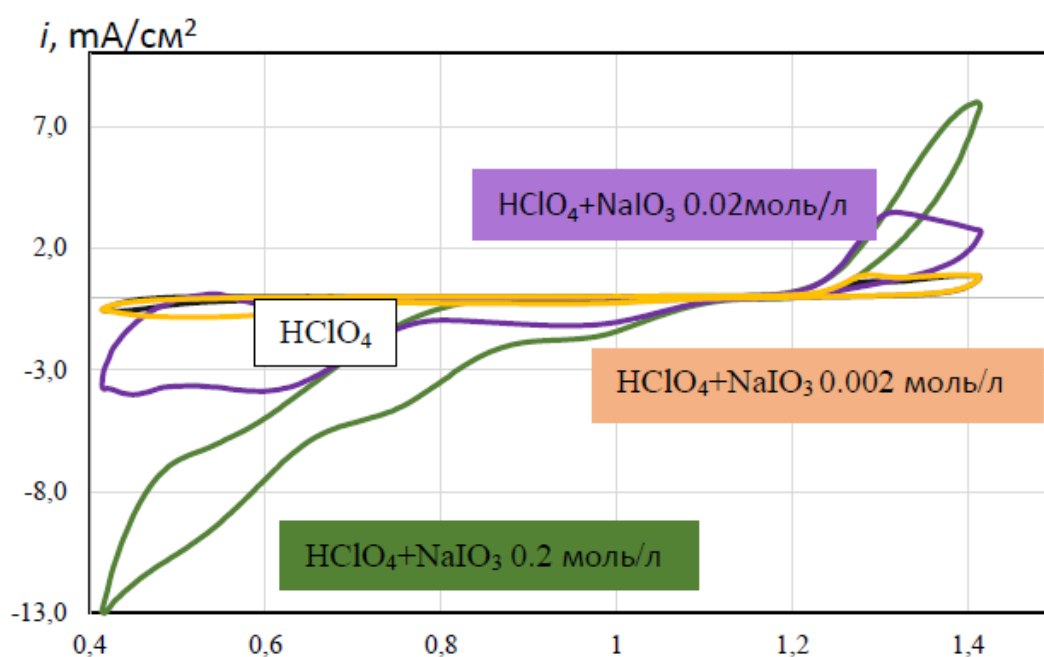
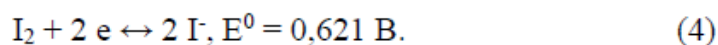
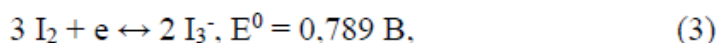
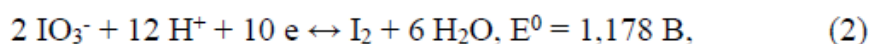


Рис. 2. Стаціонарні поляризаційні криві в розчині 5 моль/л HClO_4 та розведених розчинах $\text{HClO}_4 + \text{NaIO}_3$ на Pt-Ti електроді

Джерело: розроблено авторами

Наявність декількох хвиль на поляризаційній кривій може вказувати перебіг проміжних стадій [5]



Висновки. Випробувано різні за властивостями електроди в розчинах з різною концентрацією медіаторної добавки. Аналіз даних показав, що платинований титан в якості електроду в поєднанні з медіатором I^+/IO_3^- формує чутливу систему, в якій використання медіаторної добавки у великих чи малих концентраціях дозволяє регулювати процес генерування сигналу сенсора.

Дана досліджувана електрохімічна система є перспективною. Подальші роботи будуть спрямовані на підвищення її селективності та зменшення часу перехідних окисно-відновних процесів.

Список використаних джерел:

1. Xiong L., Compton R.G. Amperometric Gas detection: A Review. *Journal International Science*. 2014. Vol. 9. P. 7152–7181.
2. Sharma, N., Mutreja, V., & Kaur, H. Electrochemical sensors. *European Journal of Molecular& Clinical Medicine*. 2020. 7(7).
3. Stetter, J. R., & Li, J. Amperometric Gas Sensors Review. *Chemical Reviews*. 2008. 108(2), 352–366. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0681039>
4. Kosohin O., Kushmyruk A., Linyucheva O. Electrode materials in the oxidation of rhodanide. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2018: Monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv : KNUTD, 2018. P. 72–78.
5. Pourbaix M. Atlas D'équilibres électrochimiques. Paris : Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. 646 p.