

Створення наукових засад масообмінних процесів у відкритих електрохімічних системах газових сенсорів

Создание научных основ массообменных процессов в открытых электрохимических системах газовых сенсоров

Creation of scientific foundations mass transfer processes in open electrochemical systems of gas sensors

- 1. Номер державної реєстрації теми - 0110U001315, НТУУ «КПІ» - 2320-ф.**
- 2. Науковий керівник -** д.т.н., проф. Линючева О.В., Линючева О.В., Linyucheva Olga V.
- 3. Суть розробки, основні результати.**

(укр.)

Створено наукові засади масообмінних процесів у відкритих електрохімічних системах газових сенсорів на основі математичної моделі, яка пов'язує ці процеси на межі «повітряне середовище – газодифузійний каталітично активний електрод» з внутрішньою структурою і складом системи. Запропонована математична модель визначає оптимальні параметри електрохімічної системи як осередку засобу вимірювання концентрації газу, що дозволило встановити природу обмежень для верхньої межі вимірювання більшості амперометричних сенсорів – дифузія розчиненого у плівці електроліту аналізованого газу до поверхні електрода. Створено імітаційна модель функціонування амперометричного сенсора в реальних умовах експлуатації та зберігання як хімічного джерела струму, внутрішній опір якого є сумою послідовно і паралельно з'єднаних поляризаційних опорів. Внесок кожної складової є нелінійною функцією струмового сигналу і визначається як напівемпіричне критеріальне рівняння з похибкою до 25 % для групи однотипних електрохімічних систем. Імітаційна модель показала можливість підвищити верхню межу вимірювання шляхом паралельного підключення додаткових поляризаційних опорів масопереносу аналізованого газу через електроліт до поверхні електрода – окрім безпосередньої його дифузії, також незалежною дифузією продуктів його взаємодії з розчинником та/або спеціально підбраною редокс-системою електроліту, що одержало експериментальне підтвердження й дозволяє збільшити верхню межу вимірювання на порядок. Вперше досліджено роль масообмінних процесів у рідкій та твердій фазах відкритих систем амперометричних сенсорів у формуванні аналітичного струмового сигналу. Встановлено закономірність масообміну по визначуваному компоненту при зміні гідродинамічного та температурного режимів експлуатації комірки, а також вплив масообміну за умов раптової, циклічної або тривалої зміни відносної вологості повітря як одного з основних факторів підтримання гомеостазу відкритої системи.

(рос.)

Созданы научные основы массообменных процессов в открытых электрохимических системах газовых сенсоров на основе математической модели, которая связывает эти процессы на границе «воздушная среда – газодиффузионный каталитически активный электрод» с внутренней структурой и составом системы. Предложенная математическая модель определяет оптимальные параметры электрохимической системы как ячейки средства измерения концентрации газа, что позволило установить природу ограничений для верхней границы измерений большинства амперометрических сенсоров – диффузия растворенного в пленке электролита анализируемого газа к поверхности электрода. Создана имитационная модель функционирования амперометрического сенсора в реальных условиях эксплуатации и хранения как химического источника тока, внутреннее сопротивление которого есть суммой последовательно и параллельно соединенных поляризационных сопротивлений. Вклад каждой составляющей является нелинейной функцией токового сигнала и определяется как полуэмпирическое критеральное уравнение с погрешностью до 25 % для группы однотипных электрохимических систем. Имитационная модель показала возможность повысить верхнюю границу измерения путем параллельного подключения дополнительных поляризационных сопротивлений

масопереносу анализируемого газа через электролит к поверхности электрода – кроме непосредственной его диффузии, также независимой диффузией продуктов его взаимодействия с растворителем и/или специально подобранной редокс-системой электролита, что получило экспериментальное подтверждение и позволило увеличить верхнюю границу измерения на порядок. Впервые исследована роль массообменных процессов в жидкой и твердой фазах открытых систем амперометрических сенсоров в формировании аналитического токового сигнала. Установлена закономерность массообмена по определяемому компоненту при изменении гидродинамического и температурного режимов эксплуатации ячейки, а также влияние массообмена при условиях внезапного, циклического или продолжительного изменения относительной влажности воздуха как одного из основных факторов поддержания гомеостаза открытой системы.

(англ.)

Created scientific principles of mass transfer processes in open electrochemical systems of gas sensors based on a mathematical model that links these processes on the verge of "air - gaseous diffusion catalytically active electrode" with internal structure and composition of the system. Proposed mathematical model determines the optimal parameters of an electrochemical system as a means of measuring gas concentration, which allowed us to establish the nature of the restrictions for the upper limits of measurement most amperometric sensors - diffusion of the test gas, dissolved in the electrolyte film, to the surface of the electrode. Made the simulation model of amperometric sensor in actual use and storage as chemical sources of current, internal resistance which is the sum of series and parallel connected polarization resistances. The contribution of each component is a linear function of the current signal and is defined as a semi-empirical equation with an error criterion of 25% for a group of similar electrochemical systems. A simulation model showed the possibility to increase the upper limit of measurement by parallel connection of additional mass transfer polarization resistance test gas through the electrolyte to the electrode surface - except its direct diffusion, as independent diffusion products of its interaction with the solvent and/or specially selected redox electrolyte system which has been experimentally confirmed and to increase the upper limit of measurement in order. The first time investigated the role of mass transfer processes in liquid and solid phases in open systems amperometric sensors in shaping current analytical signal. Set the regularity of mass transfer in detectable component by changing the hydrodynamic and thermal operating modes cells and the influence of mass transfer under conditions of sudden, cyclical or long-term changes in relative humidity as a major factor maintaining homeostasis open system.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- прийнята заявка на корисну модель. Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій / Лінючева О.В., Букет О.І., Нагорний О.В., Блуденко А.В., Кушмирук А.І., Косогін О.В., Лінючев О.Г. – прийнята 30.11.2012.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати роботи є оригінальними, світові аналоги відсутні.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Результати фундаментальних досліджень масообмінних процесів у відкритих електрохімічних системах мають стати науковою базою для моделювання сталого сигналу амперометричного сенсору та сприятимуть прискоренню прикладних розробок в галузі створення новітніх сенсорних систем.

7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

Розроблені наукові засади можуть застосовуватися потенційними і діючими виробниками первинних перетворювачів газоаналітичної техніки.

8. Стан готовності розробки.

Розроблена математична модель придатна для оцінки величини коефіцієнту перетворення та верхньої межі вимірювання амперометричного сенсора.

9. Існуючі результати впровадження.

Результати досліджень використано в учбовому процесі при викладанні дисциплін: "Теоретична електрохімія", "Прикладна електрохімія", "Хімічні джерела струму", "Сучасні проблемні питання технічної електрохімії". Видано 1 навчальний посібник з грифом МОНМС України, підготовано до друку 1 монографію, подані на реєстрацію 2 патенти, опубліковано 11 статей у фахових виданнях та тези більше 20 доповідей на конференціях міжнародного рівня. Захищено 1 докторську і підготовлено до захисту 2 кандидатські дисертації.

10. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ"КПІ", хіміко-технологічних факультет, кафедра технології електрохімічних виробництв, 406-82-06, o_lin@xtf.kpi.ua

11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

Статті

1. Лінючева О.В. Історія кафедри технології електрохімічних виробництв НТУУ "КПІ" // Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2010. - №30. – С.12-19.
2. Лінючева О.В., Букет А.И., Кумирук А.И., Мирошніченко Ю.С., Нагорний О.В. Электрохимический модуль сенсора и генератора газа // Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2010. - №30. – С.120-125.
3. Лінючева О.В., Косогін О.В., Букет О.І., Фатесєв Ю.Ф., Хірх-Ялан І.Ф. Підготовка спеціалістів в галузі захисту металів від корозії в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - Спец. випуск № 8. – Львів, 2010. - С. 826 – 831
4. Лінючева О.В., Букет О.І., Ващенко О.М., Татарченко Г.О. Вплив поляризації допоміжного електрода на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2010. - №3. – С.94-99.
5. Букет О.І., Ващенко О.М. Елімінування електромоторного ефекту амперометричного сенсора кисню // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. - №30. – 218 с. – С. 76-81.
6. Лінючева О.В., Букет А.И., Кушмирук А.И., Мирошніченко Ю.С., Нагорний О.В. Электрохимический модуль сенсора и генератора газа // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. - №30. – 218 с. – С. 120-125.
7. Букет О.І., Ващенко О.М. Принципи проектування робочого електрода амперометричного газового сенсора кисню // Вопросы химии и химической технологии – 2011. - №4. – Т.1. – С. 84-88.
8. Лінючева О.В., Букет О.І., Косогін О.В., Кушмирук А.І. Використання математичних моделей для кількісного прогнозування поведінки відкритих систем амперометричних сенсорів // Вопросы химии и химической технологии – 2011. - №4. – Т.2. – С. 17-20.
9. Букет О.І., Лінючева О.В., Блуденко А.В., Нагорний О.В., Ващенко О.М. Вплив корозійних процесів на технічні характеристики електрохімічних сенсорів // Ж. Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. –№ 9 – Т.1. – V.1. – С.21-26.
10. Букет О.І., Лінючева О.В., Блуденко А.В., Ващенко О.М. Прогнозирование влияния коррозии на характеристики амперометрических сенсоров // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. - 2012. - №2 – С.83–88

11. Линючева О.В., Букет А.И., Нагорный А.В. Гомогенный медиаторный катализ для увеличения коэффициента преобразования амперометрических сенсоров // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – прийнята до друку 06.2012 р.

Навчальний посібник з грифом МОНМСУ

1. Виробництво хімічних продуктів електролізом: основне обладнання та приклади розрахунків: Навчальний посібник / уклад.: В.Ф. Панасенко, Л.А. Яцюк, О.В. Лінючева, І.С. Погребова, О.В. Косогін. – Київ, НТУУ "КПІ", 2012. 156 с

Тези

2. Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В., Бутенко О.С. Визначення перекису водню у воді амперометричною сенсорною системою // Тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених. – Київ: НТУУ "КПІ", 19-23 травня 2010 – С. 115-116.

3. Buket O.I. Technologien der Herabsetzung des Umfanges, Unschaedlichmachung und Verwendung festen, feuchten und fluesigen Abfallstoffe mit organischen Verbindungen, Schwermetallen und radioaktiven Isotopen // Osteuropa Workshop - 22. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum - Deutschland, Kassel - 20.04.2010 – S. 4-5/

4. Букет О.І., Ващенко О.М. Вибір виду титанової основи діоксидно-манганових анодів катодного захисту // XIII Всеукраїнська наук.-практ. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії "Технологія - 2010" - Україна, СНУ ім. Даля, м. Сєвєродонецьк - 23.04.2010 – С. 132.

5. Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В., Бутенко О.С. Проблема безеталонного моніторингу кисню у водного середовищі // XIII Міжнародна наук.-практ. конф. студ., аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" - НТУУ "КПІ", Київ - 20.05.2010 - С. 116-117

6. Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В. Пероксидазні властивості гідрокарбонатного комплексу свинцю у катодному відновленні кисню // XI Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії" - КНУ ім. Шевченка, Київ - 21.05.2010 - С. 162

7. Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В. Вплив координаційних сполук свинцю на корозію підземних комунікацій // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хім.технології - НТУУ "КПІ", Київ - 22.04.2010 - С. 139

8. Букет О.І., Яцюк Л.А. Методика викладання поняття розсіювальної здатності електроліту як функції властивостей системи катод-електроліт // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хім.технології - НТУУ "КПІ", Київ - 22.04.2010. – 130 с. – С. 27.

9. Косогін О.В. Загальні принципи вибору електролітів для твердотільних сенсорів з матричним електролітом // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хім.технології - НТУУ "КПІ", Київ - 22.04.2010. – 130 с. – С. 29.

10. Мірошниченко Ю.С., Лінючева О.В., Кушмирук А.І. Електрохімічний модуль з паралельним розміщенням сенсора і генератора газу для моніторингу повітряного середовища // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хім.технології - НТУУ "КПІ", Київ - 22.04.2010. – 130 с. – С. 27.

11. Kosogin O.V. Measures on maintenance of constant potential for working electrode of carbon dioxide sensor // 61st Annual Meeting ISE, September 26–October 1 2010 : abstracts. – Nice (France), 2010. – Reg.ID 100119.

12. O. Linyucheva, O. Buket, A. Kushmiruk, O. Kosogin Common Problems of Miniaturization of Galvanic-Type Gas Sensors // 61st Annual Meeting ISE, September 26–October 1 2010 : abstracts. – Nice (France), 2010. – Reg.ID ise102330

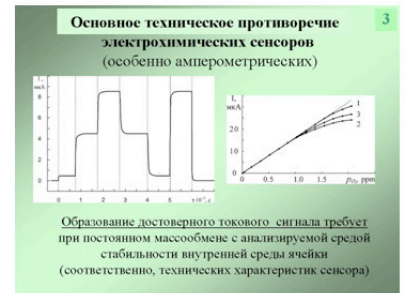
13. O. Linyucheva, O. Buket, Yu. Myroshnychenko Decreasing Polarizability of Composite Gas-Diffusion Electrodes // 61st Annual Meeting ISE, September 26–October 1 2010 : abstracts. – Nice (France), 2010. – Reg.ID ise102340

14. O. Linyucheva, O. Buket, O. Nahorny A Titanium Working Electrode for Sensors of Uprated Resolution and Selectivity to Halogens // 61st Annual Meeting ISE, September 26–October 1 2010 : abstracts. – Nice (France), 2010. – Reg.ID ise102349

15. O.Buket, O.Vashchenko Miniaturization of galvanic-type oxygen sensors // 61st Annual Meeting ISE, September 26–October 1 2010 : abstracts. – Nice (France), 2010. – Reg.ID isel02357
16. Линючева О.В., Букет А.И., Кушмирук А.И., Косогин А.В., Ващенко А.Н., Нагорный А.В., Мирошниченко Ю.С. Миниатюризация унифицированной серии гальванических газовых сенсоров // Междунар. науч.-практ. конф. «Теория и практика современных электрохимических производств» - Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет), 2010 – 10-12 ноября 2010 г. – 156 с. – С.112.
17. Букет О.І., Ващенко О.М. Екологічна безпечність амперометричних сенсорів кисню // XIV Міжнародна наук.-практ. конф. студ., аспір. і молод. вчених "Екологія. Людина. Суспільство" - НТУУ "КПІ", Київ - 2011 - С. 269.
18. Нагорный А.В., Линючева О.В. Выбор электролита для электрохимической системы по определению содержания хлора в воздухе // XIV Міжнародна наук.-практ. конф. студ., аспір. і молод. вчених "Екологія. Людина. Суспільство" - НТУУ "КПІ", Київ - 2011 - С. 150.
19. Букет О.І., Ващенко О.М., Линючева О.В. Математична модель амперометричного сенсора кисню як відкритої системи з заданими характеристиками // V Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та молод. вчен. "Хімія та сучасні технології" – УДХТУ, Дніпропетровськ – Т.1. – 2011. – С. 117.
20. Нагорный О.В., Линючева О.В., Букет О.І. Порівняльна характеристика кулонометричного дозатора хлору та мікрогенератора хлору // V Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та молод. вчен. "Хімія та сучасні технології" – УДХТУ, Дніпропетровськ – Т.1. – 2011. – С. 133.
21. O. Buket, O. Vashchenko MINIATURIZATION OF GALVANIC-TYPE OXYGEN SENSORS // The 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mauno Koivisto Centre in Biocity, Turku. 08.05.2011.
22. O. Linyucheva, O. Buket, A. Kushmiruk, O. Kosogin, A. Bludenko Common problems of miniaturization of galvanic-type gas sensors // The 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mauno Koivisto Centre in Biocity, Turku. 08.05.2011.
23. O. Linyucheva, O. Buket, O. Nahornyi, O. Kosogin A TITANIUM WORKING ELECTRODE FOR SENSORS OF UPATED RESOLUTION AND SELECTIVITY TO HALOGENS // The 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mauno Koivisto Centre in Biocity, Turku. 08.05.2011.

Амперометрический принцип измерения требует открытой электрохимической ячейки

Сенсор:
1 - корпус;
2 - диффузионное сопротивление;
3 - рабочий электрод;
4 - separator;
5 - вспомогательный электрод;
Измерительная система:
6 - нагрузочный резистор;
7 - потенциометр;
Участники реакции:
8 - определяемый газ;
9 - продукты токообразующей реакции



Математическое моделирование токообразующего процесса

На сегодня технически неосуществимо лишь для стационарных состояний с применением линейных уравнений

Закон Фика для стационарной диффузии

Не определяется а priori

- для транспорта в газовой фазе диффузионных сопротивлений сенсоров НТУУ «КПИ» (сл. №1, п.2) S, δ
- для транспорта в полимерной мембране (как в жидкости с неопределенной влажностью) диффузионных сопротивлений наружных сенсоров D, S, δ

$$I = zFDS \frac{C}{\delta} \quad (1)$$

Первое приближение математической модели ММ1

Учет влияния фонового тока амперометрической ячейки

Линейная зависимость токового сигнала I от определяемой концентрации

$$I = K \cdot C + I_{\Phi} \quad (2)$$

K - коэффициент преобразования, мА/ррм; I_{Φ} - фоновый ток, мА

Из уравнений (1) и (2) получаем

$$K = \frac{zFDS}{\delta} \quad (3)$$

Четкое определение нижней границы измерения C_H , ррм

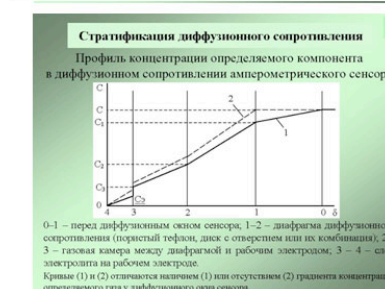
$$C_H = \frac{I_{\Phi}}{K \cdot \gamma} \cdot 100 \quad (4)$$

γ - основная относительная погрешность, %. Допустимая величина $\gamma = 25\%$.

Второе приближение математической модели ММ2

Учет влияния соотношения S и δ на токовый сигнал

В общем случае различить вклад S от δ в з-н Фика невозможно, а их соотношение определяется лишь эмпирически. Попытка определить вклад соотношения а priori и различить вклады его составляющих начата под руководством проф. Чижука В.П.



Математическая модель массопереноса у рабочего электрода

На основе уравнений (1) и (2) принимая величину $1/K$ за величину общего диффузионного сопротивления получено

$$\frac{C}{I} = \frac{1}{K} = R \frac{\delta_{0-1}}{\gamma} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_E \cdot \delta_{3-4} \quad (5)$$

$R = (zFSD)^{-1}$ - постоянные составляющие диффузионного сопротивления соответственно в газовой фазе и на границе газ-раствор

λ - коэффициент учитывающий усложнение диффузии в пористых диафрагмах (для калиброванного отверстия равный 1); D_E - коэффициент диффузии определяемого компонента в растворе электролита рабочего электрода; H - константа Генри.

Экспериментальным изменением величин δ последовательно определены вклады каждого слагаемого в уравнении (5) и установлено, что критерием подобия амперометрических сенсоров есть не общее диффузионное сопротивление, а соотношение его составляющих.

Математическая модель ММ2

Без учета фонового тока уравнение (5) малопримодно для моделирования образующихся сигналов процессов в амперометрическом сенсоре. Поэтому ММ2 - система уравнений (2)-(5)

$$I = K \cdot C + I_{\Phi} \quad (2)$$

$$K = \frac{zFDS}{\delta} \quad (3)$$

$$C_H = \frac{I_{\Phi}}{K \cdot \gamma} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\frac{C}{I} = \frac{1}{K} = R \frac{\delta_{0-1}}{\gamma} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_E \cdot \delta_{3-4} \quad (5)$$

ММ2 в отличие от ММ1 придает величинам δ и S конкретный физический смысл и значение, чем позволяет обосновать выбор диаметра рабочего электрода для достижения достаточной величины K .



Третье приближение математической модели ММ3

Учет природы фонового тока

Плотность фонового тока I_{Φ} в амперометрических сенсорах унифицированной серии НТУУ «КПИ» составляет порядка 1 нА/см^2 . Для плотностей тока менее 100 мА/см^2 допустимо использовать понятие поляризационного сопротивления R_p

$$I_{\Phi} = S_e \cdot m_e \cdot \frac{\Delta E}{R_p} \quad (6)$$

S_e, m_e - удельная поверхность материала ($\text{см}^2/\text{г}$) и масса (g) рабочего электрода; ΔE - поляризация электрода.

Для однотипных рабочих электродов одинакового состава и конструкции $S_e, \Delta E$ и R_p можно свести в коэффициент K_p , постоянный для заданного температурного диапазона

$$I_{\Phi} = K_p \cdot m_e \quad (7)$$

Второе приближение математической модели ММ2

Учет влияния соотношения S и δ на токовый сигнал

В общем случае различить вклад S от δ в з-н Фика невозможно, а их соотношение определяется лишь эмпирически. Попытка определить вклад соотношения а priori и различить вклады его составляющих начата под руководством проф. Чижука В.П.



Математическая модель массопереноса у рабочего электрода

На основе уравнений (1) и (2) принимая величину $1/K$ за величину общего диффузионного сопротивления получено

$$\frac{C}{I} = \frac{1}{K} = R \frac{\delta_{0-1}}{\gamma} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_E \cdot \delta_{3-4} \quad (5)$$

$R = (zFSD)^{-1}$ - постоянные составляющие диффузионного сопротивления соответственно в газовой фазе и на границе газ-раствор

λ - коэффициент учитывающий усложнение диффузии в пористых диафрагмах (для калиброванного отверстия равный 1); D_E - коэффициент диффузии определяемого компонента в растворе электролита рабочего электрода; H - константа Генри.

Экспериментальным изменением величин δ последовательно определены вклады каждого слагаемого в уравнении (5) и установлено, что критерием подобия амперометрических сенсоров есть не общее диффузионное сопротивление, а соотношение его составляющих.

Математическая модель ММ2

Без учета фонового тока уравнение (5) малопримодно для моделирования образующихся сигналов процессов в амперометрическом сенсоре. Поэтому ММ2 - система уравнений (2)-(5)

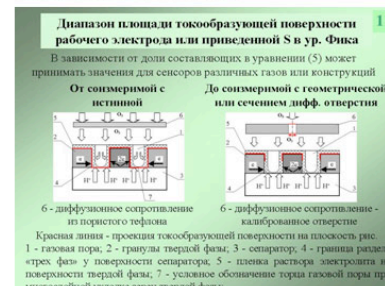
$$I = K \cdot C + I_{\Phi} \quad (2)$$

$$K = \frac{zFDS}{\delta} \quad (3)$$

$$C_H = \frac{I_{\Phi}}{K \cdot \gamma} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\frac{C}{I} = \frac{1}{K} = R \frac{\delta_{0-1}}{\gamma} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_E \cdot \delta_{3-4} \quad (5)$$

ММ2 в отличие от ММ1 придает величинам δ и S конкретный физический смысл и значение, чем позволяет обосновать выбор диаметра рабочего электрода для достижения достаточной величины K .



Третье приближение математической модели ММ3

Учет природы фонового тока

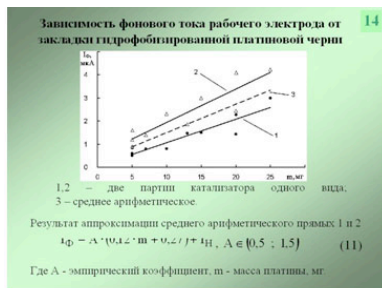
Плотность фонового тока I_{Φ} в амперометрических сенсорах унифицированной серии НТУУ «КПИ» составляет порядка 1 нА/см^2 . Для плотностей тока менее 100 мА/см^2 допустимо использовать понятие поляризационного сопротивления R_p

$$I_{\Phi} = S_e \cdot m_e \cdot \frac{\Delta E}{R_p} \quad (6)$$

S_e, m_e - удельная поверхность материала ($\text{см}^2/\text{г}$) и масса (g) рабочего электрода; ΔE - поляризация электрода.

Для однотипных рабочих электродов одинакового состава и конструкции $S_e, \Delta E$ и R_p можно свести в коэффициент K_p , постоянный для заданного температурного диапазона

$$I_{\Phi} = K_p \cdot m_e \quad (7)$$



Критерий подобия сенсоров кислорода (математическая модель токового сигнала) 15

Из уравнений (8)-(11) получаем

$$0,5 \geq \frac{21 \cdot D_0^2 \cdot [A \cdot (0,12 \cdot m + 0,27) + I_H]}{0,094 \cdot L}, \quad A \in (0,5 ; 1,5) \quad (12)$$

где 0,5 и 21 – основная абсолютная погрешность и содержание кислорода в воздухе, об.%; D_0 и L – диаметр (мм) и длина (мм) калиброванного канала диффузионного сопротивления; A – эмпирический коэффициент расхождения активности катализатора; m – масса катализатора, мг; I_H – случайная составляющая фонового тока, вызванная неучтенным натеканием кислорода через дефекты сепаратора и узла герметизации рабочего электрода (до 0,5 мкА); 0,12, 0,27 и 0,094 – эмпирические коэффициенты.

ВЫВОДЫ 16

Экспериментально определен и теоретически обоснован критерий подобия амперометрических сенсоров кислорода унифицированной серии ИТУУ “КПШ” – отношение фонового тока, пересчитанного на концентрацию кислорода, к нижней границе сигнализации должно быть меньше основной относительной погрешности.

Предложено полуэмпирическое уравнение для количественного расчета параметров узла диффузионного сопротивления (отверстие) – рабочий электрод, определяющих основные технические характеристики сенсора.

Рекомендованы определенную за уравнения массу платиновой черни распределить на по возможности большую площадь при минимизации толщины ее пласта.