



Laboratorium 3

Charakteryzacja czujnika elektrochemicznego potencjometrycznego CO₂ z elektrolitem stałym

Prof. dr hab. inż. Helena Teterycz, dr inż. Olga Rac-Rumijowska

WSTĘP

Czujnik (sensor) elementem, który wejściowy sygnał nieelektryczny (fizyczny lub chemiczny) w sposób jednoznaczny przekształca na wyjściowy sygnał elektryczny lub inny fizyczny (np. masa).

W zależności od charakteru czynnika działającego na czujniki dzieli się je na czujniki fizyczne (temperatury, ciśnienia, przyspieszenia, itp.) i czujniki chemiczne (gazów, pH, wilgotności itp.). Według IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) sensor chemiczny jest urządzeniem, które przetwarza informację chemiczną (obecność lub poziom koncentracji) na sygnał użyteczny analitycznie. Sensor chemiczny zawiera dwa podstawowe elementy: chemicznie selektywną warstwę receptorową i element przetwornikowy. W części receptorowej sensora informacja chemiczna jest przekształcana w formę energii, która może być mierzona przez przetwornik. Głównym zadaniem przetwornika jest konwersja mierzonego parametru na sygnał: elektryczny, optyczny lub akustyczny. Przetwornik nie wykazuje selektywności chemicznej tzn. selektywność czujnika nie zależy od efektywności części przetwornikowej. Wśród chemicznych czujników grupą najstarszą i najszerszej stosowaną są sensory elektrochemiczne. Najczęściej dzieli się je pod względem mierzonego sygnału elektrycznego na: **potencjometryczne** (pomiar napięcia), **amperometryczne** (pomiar natężenia), **konduktometryczne** (pomiar przewodnictwa) oraz **kulometryczne** (ładunek). Można je podzielić również pod względem zastosowanego elektrolitu na czujniki z elektrolitem ciekłym lub elektrolitem stałym. W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabierają właśnie elektrochemiczne czujniki gazów ze stałym elektrolitem. Posiadają one wiele zalet jak i wad. Do zalet możemy zaliczyć to, że:

- mierzona wielkość (ciśnienie parcjalne – cząstkowe) jest bezpośrednio przetworzone na sygnał elektryczny, tzn. na prąd lub na napięcie,
- czujniki te są selektywne,
- sygnał elektryczny może być dokładnie mierzony,
- czujniki są tanie przy dużej skali produkcji,
- w przeciwieństwie do czujników z ciekłym elektrolitem są one wygodne w użyciu (elektrolit nie może wyciec).



Jedną z wad, jakie tego typu czujniki posiadają, jest konieczność pracy w podwyższonej temperaturze, gdyż w temperaturze otoczenia elektrolity stałe charakteryzują się niską przewodnością elektryczną. Ponadto, szybkość reakcji elektrodowych w czujnikach ze stałym elektrolitem, w takich warunkach jest bardzo mała. Dużym problemem jest również dobór odpowiedniej elektrody odniesienia.

Czujnikami elektrochemicznymi ze stałym elektrolitem nazywa się czujniki, do budowy których wykorzystuje się przewodniki superjonowe (ang. *superionic conductors*), zwanymi również przewodnikami szybkich jonów (ang. *fast ion conductors*), a także elektrolitami stałymi (ang. *solid electrolytes*). Wyróżniają się one dużą jonową przewodnością elektryczną σ w temperaturze znacznie niższej od ich temperatury topnienia. Wartość konduktywności przewodników superjonowych jest rzędu $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ i jest porównywalna z przewodnictwem elektrycznym dobrych ciekłych elektrolitów. Wzrasta ona proporcjonalnie ze wzrostem temperatury.

Potencjometria to elektrochemiczna metoda analizy instrumentalnej, jedna z najstarszych stosowanych w chemii analitycznej. Już w 1893 roku Behrend zastosował jako pierwszą elektrodę rtęciową podczas miareczkowania chlorowców. Metody potencjometryczne badają zależność potencjału odpowiedniego półogniwa od stężenia (a ściślej aktywności) jonów lub cząsteczek w roztworze elektrolitu, przez który nie płynie prąd. Półogniwo to nazywane elektrodą wskaźnikową zanurzone jest w badanym roztworze lub ma kontakt z analizowaną atmosferą gazową. Ponieważ nie można bezpośrednio zmierzyć potencjału półogniwa, dlatego dokonuje się pomiaru SEM ogniwa (potencjomentem lub pehametrem) składającego się z elektrod: wskaźnikowej i porównawczej. Metody potencjometryczne zatem polegają na pomiarze siły elektromotorycznej odpowiedniego ogniwa elektrochemicznego. Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od koncentracji oznaczanej substancji, natomiast potencjał półogniwa porównawczego jest stały w warunkach oznaczania. Obie elektrody muszą być w kontakcie elektrycznym z elektrolitem i analizowanym środowiskiem. Za zmiany siły elektromotorycznej (SEM) odpowiedzialna jest elektroda wskaźnikowa. Potencjometria jest wykorzystywana głównie do wyznaczania stężenia, określania kwasowości (pH) roztworów, wyznaczania stałych dysocjacji, iloczynów rozpuszczalności, współczynników aktywności, itp.

Metody potencjometryczne dzieli się na dwie grupy:

- metody bezpośrednie,
- miareczkowanie potencjometryczne.

Metody bezpośrednie polegają na wyznaczeniu koncentracji oznaczanej substancji na podstawie pomiaru wartości SEM odpowiedniego ogniwa. W pierwszym etapie pomiaru kalibruje się dane ogniwo za pomocą próbek o znanej koncentracji oznaczanej substancji.

Elektrodą (półogniwem) w elektrochemii nazywa się układ złożony z co najmniej dwóch faz przewodzących, z których przynajmniej jedną jest elektrolit. Fazy te połączone są ze sobą granicą faz umożliwiającą przepływ jonów lub elektronów przez powierzchnię



międzyfazowe. Najczęściej stosuje się elektrody, w których faza metaliczna graniczy z elektrolitem.

Potencjał elektrody (półogniwa) jest ściśle związany z powstaniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz metal-elektrolit. Gdy ulegają zetknięciu się dwie fazy, np. ciało stałe – roztwór elektrolitu lub ciało stałe – gaz wówczas tworzy się granica faz w obrębie której zachodzi zmiana rozkładu ładunku elektrycznego w warstwach granicznych obu faz. Zmiana ta może być spowodowana przechodzeniem ładunku elektrycznego przez granicę faz lub gromadzeniem się określonych jonów (lub dipoli) w obszarach przygranicznych. Charakterystyczny rozkład ładunków elektrycznych w warstwach przylegających do granicy dwóch faz nazywa się podwójną warstwą elektryczną. O rozłożeniu ładunków elektrycznych w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej decyduje przewodnictwo elektryczne graniczących faz (rodzaj nośników ładunku elektrycznego, ich ruchliwość i koncentracja) oraz adsorpcja i orientacja cząsteczek polarnych, a także możliwość indukowania momentów dipolowych.

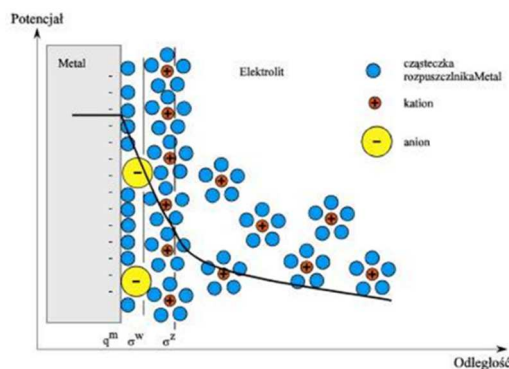
Istnieją trzy główne przyczyny tworzenia się podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz.

Pierwszą przyczyną jest samorzutne przechodzenie elektronów lub jonów jednej fazy do drugiej. W wyniku tego procesu jedna faza wykazuje nadmiar, a druga niedomiar ładunku elektrycznego określonego znaku. Powstałe pole elektryczne wyrównuje szybkość przechodzenia ładunków przez granicę faz, a proces dąży do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej lub stanu stacjonarnego.

Drugą przyczyną powstawania podwójnej warstwy elektrycznej jest wybiórcza adsorpcja jednego rodzaju jonów, powodująca nagromadzenie się ładunku jednego znaku w sąsiedztwie granicy faz. Dla zachowania się elektroobojętności całego układu powstaje warstwa rozmytego ładunku we wnętrzu tej samej fazy. Zatem w przypadku specyficznej adsorpcji obie części elektrycznej warstwy podwójnej znajdują się w obrębie tej samej fazy.

Trzecią przyczyną powstawania podwójnej warstwy elektrycznej może być adsorpcja polarnych cząsteczek rozpuszczalnika lub cząsteczek substancji rozpuszczonej. Cząsteczki te ulegają wówczas orientacji na granicy faz. Spadek potencjału powstały wskutek takiego procesu zlokalizowany jest w obrębie jednej fazy, na grubości jednej lub kilku warstw cząsteczkowych.

Według współczesnych poglądów warstwie przylegająca do metalu określana jest warstwą podwójną i składa się z części sztywnej Helmholtza oraz części dyfuzyjnej (rozmytej).



Rys. 1. Schemat warstwy podwójnej na granicy metal-elektrolit (czarna linia obrazuje spadek potencjału).

Każdy metal w zetknięciu z roztworem elektrolitu dąży do przechodzenia do roztworu w postaci jonowej. Na skutek przejścia pewnej liczby jonów do roztworu powstaje na granicy faz podwójna warstwa elektryczna. Proces ten można zapisać następująco:

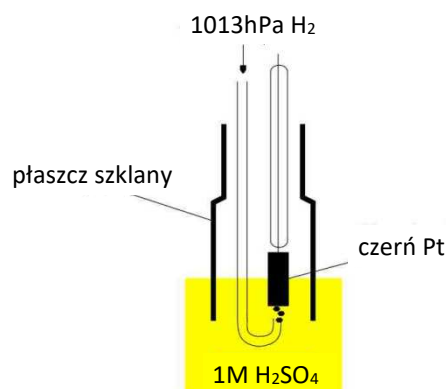


Zależność potencjału elektrody metalicznej od stężenia (ściślej aktywności) jonów metalu w roztworze, liczby elektronów biorących udział w reakcji i temperatury opisuje równanie Nernsta:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^o}} \quad (2)$$

gdzie: E^o - normalny potencjał elektrody, tj. potencjał elektrody wyznaczony w warunkach normalnych w roztworze o aktywności jonów $a_{Me^{n+}}$ wynoszącym jeden, R - stała gazowa = $8,31441 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T - temperatura bezwzględna, C - stała Farady'ego $96486,7 \pm 0,54 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, n - liczba elektronów biorących udział w reakcji.

Równanie (2) opisuje bezwzględny potencjał elektrody, który jest różnicą potencjałów wewnętrznych elektrody i elektrolitu (potencjał międzyfazowy, potencjał Galvaniego, napięcie Galvaniego). Potencjał międzyfazowy jest wielkością, której nie można zmierzyć bezpośrednio, ani też obliczyć. Dostępna pomiarom jest jedynie różnica potencjałów pomiędzy dwiema elektrodami. Potencjał względny elektrod ustalono względem elektrody wzorcowej której potencjał umownie przyjęto jako równy 0 V. Jako wzorcową elektrodę przyjęto normalną elektrodę wodorową (rys. 2).



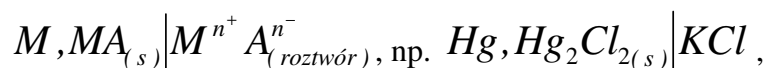
Rys. 2. Schemat normalnej elektrody wodorowej.

Ze względu na mechanizm reakcji elektrodowych elektrody można podzielić na kilka rodzajów:

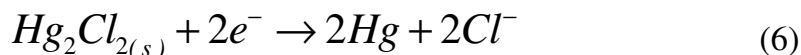
- a) elektrody pierwszego rodzaju – odwracalne względem kationu lub anionu, np. Ag/Ag^+ , H_2/H^+ , O_2/OH^- ,



- b) elektrody drugiego rodzaju – odwracalne względem wspólnego anionu, stanowi je metal stykający się z trudno rozpuszczalną solą tego metalu, znajdującą się w roztworze elektrolitu zawierającego anion tej soli:



W zależności od kierunku przepływu prądu przez układ elektroda kalomelowa może być biegunem dodatnim lub ujemnym. Gdy jest biegunem dodatnim wówczas zachodzi następująca reakcja elektrodowa:



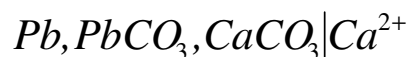
Gdy elektroda kalomelowa jest biegunem ujemnym wówczas zachodzi na niej proces redukcji:



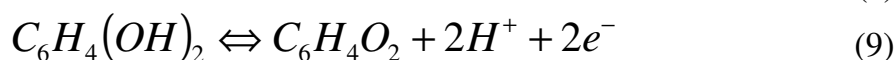
Powstałe jony Hg_2^{2+} reagują z jonami chlorkowymi i wytrąca się trudno rozpuszczalny chlorek rtęci (I) (kalomel). Podobne procesy zachodzą w elektrodzie chlorosrebrowej $Ag/AgCl$.



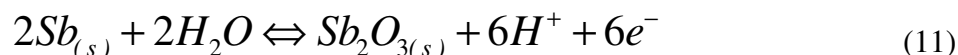
c) elektrody trzeciego rodzaju – odwracalne względem wspólnego kationu, np.:



d) elektrody redoks, w których metal szlachetny pełniący rolę przewodnika elektrycznego zanurzony jest do roztworu zawierającego cząsteczki tego samego rodzaju w postaci utlenionej i zredukowanej, np. elektroda chinhydronowa $Pt | C_6H_4(OH)_2, C_6H_4O_2$, żelazowo – żelazawa $Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+}$, itp.



e) elektroda antymonowa i inne elektrody metalowe, działające podobnie jak antymonowa (bizmutowa, niobowa, tantalowa),



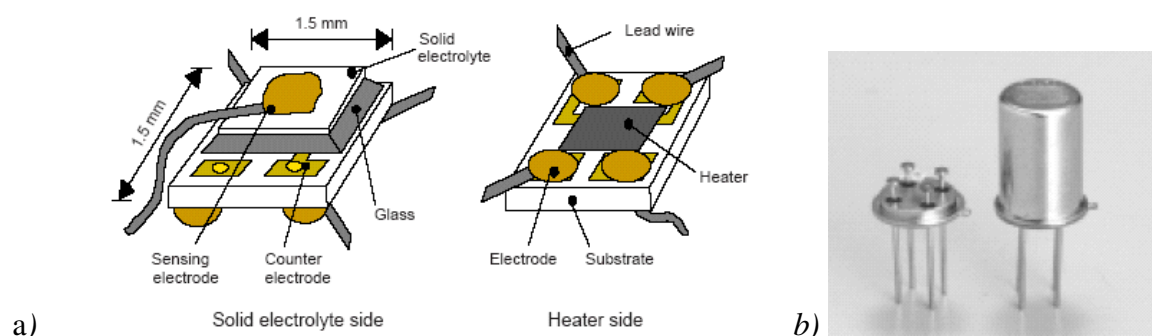
f) elektrody jonoselektywne stało- i ciekłomembranowe,

g) selektywne elektrody gazowe, np. Pt/O₂.

h) elektrody enzymatyczne.

Badany czujnik elektrochemiczny dwutlenku węgla wykonany jest w technologii warstw grubych (rys. 3).

Sensing Element Structure:



Rys. 3. a) Schemat konstrukcji elektrochemicznego czujnika CO₂, b) czujnik obudowany [karta katalogowa czujnika TGS 4161 – firma Figaro].

Na jednej stronie podłoża wykonana jest elektroda odniesienia, na którą nadrukowano warstwę elektrolitu stałego. Na warstwie elektrolitu stałego znajduje się elektroda pracująca (wskaźnikowa), której potencjał zależy od koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze



otoczenia. Elektroda odniesienia i brzegi elektrolitu zabezpieczone są warstwą dielektryka. Ponieważ czujnik pracuje w podwyższonej temperaturze, dlatego na drugiej stronie podłoża znajduje się grzejnik wykonany na bazie pasty rezystorowej z dwutlenku rutenu. W górnej części obudowy znajduje się warstwa adsorbentu (zeolitu), który redukuje wpływ innych gazów na wskazania czujnika.

Schemat ogniwa można zapisać następująco:

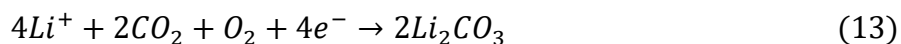


gdzie: YSZ – przewodnik jonów tlenu $((ZrO_2)_{1-x}(Y_2O)_x)$, $Li_2CO_3 + BaCO_3$ - kationowy Li^+ przewodnik superjonowy.

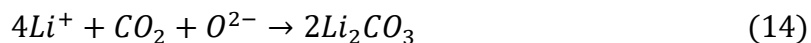
Na platynowej elektrodzie odniesienia (referencyjnej) O_2, Pt zachodzi następująca reakcja utleniania:



Na elektrodzie pracującej $Li_2CO_3 + BaCO_3 | Au, CO_2 + \text{powietrze}$ zachodzi następująca reakcja redukcji:



Reakcja sumaryczna:



Siła elektromotoryczna otrzymanego ogniwa zgodnie z równaniem Nernsta opisana jest następującą zależnością:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} + \ln p_{CO_2} \quad (15)$$

Jednakże SEM tak wykonanego ogniwa nie jest proporcjonalny do prężności cząstkowej tlenu węgla (IV) do póki nie wygrzeje się go w temperaturze 900 K w powietrzu – proces aktywacji. Proces ten polega na utworzeniu tzw. „mostka jonowego” pomiędzy anionowym a kationowym przewodnikiem szybkich jonów zgodnie z następującą reakcją:



1. Cel ćwiczenia:

- zapoznanie się z zasadą działania potencjometrycznego czujnika gazu.
- zapoznanie się z metodyką otrzymywania atmosfery pomiarowej o określonym stężeniu CO_2 ;
- wyznaczenie funkcji odpowiedzi analizowanego czujnika elektrochemicznego.

2. Zadania do wykonania:

- obserwacja pod mikroskopem konstrukcji czujnika stosowanego w ćwiczeniu;



- zapoznanie się ze stanowiskiem pomiarowym;
- przygotowanie roztworów do kalibracji czujnika;

W celu otrzymania atmosfery o określonym stężeniu dwutlenku węgla należy przeprowadzić reakcję (17) węglanu sodu (1M) z kwasem siarkowym (25%) odmierzając odczynniki zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 1. Uwaga! Należy uwzględnić, że w czystym powietrzu atmosferycznym koncentracja CO₂ wynosi około 350 ppm.

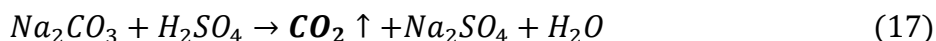


Tabela 1. Skład atmosfer gazowych.

Stężenie CO ₂	Objętość 1M Na ₂ CO ₃	Objętość 25% H ₂ SO ₄
750 ppm	0,18 ml	0,36 ml
1500 ppm	0,37 ml	0,50 ml
5000 ppm	1,23 ml	0,75 ml

- wykonanie krzywej kalibracyjnej – pomiary czujnika w atmosferze powietrza oraz w atmosferach zawierających 750, 1500 i 5000 ppm CO₂;
- wykonanie pomiaru wydychanego powietrza;
- określenie czasu odpowiedzi czujnika.

3. Analiza otrzymanych wyników:

- wyznaczyć zmiany SEM czujnika w czasie,
- wykonać wykres SEM = f(log p_{CO2});
- obliczyć czas odpowiedzi oraz powrotu czujnika.

4. Przygotować sprawozdanie zawierające:

- wstęp – zasada działania, konstrukcja i zdjęcia mikroskopowe badanego czujnika, schemat i krótki opis układu pomiarowego i parametrów pomiarowych;
- wyniki pomiarów – przedstawić wykresy zmiany SEM w czasie wykonawania kalibracji, wykonać wykres SEM = f(log p_{CO2}) i krótko opisać;
- analiza wyników – obliczyć czas odpowiedzi oraz powrotu czujnika, wykonać linię kalibracyjną czujnika,
- na podstawie wykonanej kalibracji określić ilość CO₂ w wydychanym powietrzu.
- literatura – wyszczególnić pozycje przywołane w pracy.

5. Zagadnienia do przygotowania:

- zasada działania i budowa elektrochemicznego czujnika potencjometrycznego
- elektrolity stałe
- równanie Nernsta
- elektryczna warstwa podwójna
- przykłady ogniw



6. Literatura.

- Cygański A., Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT Warszawa (1999).
- Dowolny podręcznik do „Chemii fizycznej”.