

## ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 541.138.2

О.І. Букет

Національний технічний університет України “КПІ”, Київ, Україна

### ВПЛИВ НАДПОВІЛЬНОЇ КОРОЗІЇ НА ТРИВАЛІСТЬ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ У АМПЕРОМЕТРИЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

**Background.** The duration of transient processes is an important characteristic of amperometric gas sensors.

**Objective.** The objective of the study is a determination of nature of the transition processes that increase the time required to establish a reliable signal amperometric sensor and the variation of the time.

**Methods.** The chronoamperometry techniques for transient processes and determination of their temperature coefficient shows the effect of corrosion on the sensors of standardised series of NTUU “KPI”.

**Results.** The minimum duration of the transient state is responsible of oxide layers, which is achieved by cyclic current load of the working electrode, including “training” of the electrode with the current on level of infraslow corrosion (slower as 1 micron/year). It is observed periodic variation of the properties of these oxide layers by the infraslow corrosion, which fades with flow of time and without external influence. The interference of these cycles with periodic changes in the external environment may accidentally cause an unexpected slowdown in the current-producing process.

**Conclusions.** Cyclic current loads form on the working electrode of amperometric sensor some oxide structures with size up to 10 nm, similar to the so-called nanotechnologies method of the “bottom-up” type. Without such current loads surface oxide layers are sealed, and their resistance increases and inhibits the current-forming process. The direct detection of such structures by electron microscopy requires prior theoretical justification of the research methodology.

**Keywords:** amperometric sensors; duration of transient’s processes; corrosion of the electrodes; nanostructured oxides.

#### Вступ

Амперометричні сенсори є найбільш поширеними первинними перетворювачами промислових газоаналізаторів, чим пояснюється підвищена увага до їх розробки і вдосконалення з кінця ХХ ст. Принцип їх функціонування базується на електрохімічному перетворенні з коефіцієнтом  $K$  визначуваної речовини із газового або рідкого середовища на струмовий сигнал  $I$  робочого електрода за кінетичним законом з першим порядком по концентрації  $C$ , тобто  $I = K \cdot C + I_0$ , де  $I_0$  – фоновий струм за відсутності визначуваного компонента в аналізованому середовищі. Важливою технічною характеристикою амперометричних сенсорів, окрім коефіцієнта перетворення  $K$ , є також час виходу струмового сигналу на визначувану концентрацію  $C$  від фонового значення  $I_0$  до стаціонарного сигналу  $I$ . Цей час кількісно характеризується тривалістю перехідного процесу  $\tau_{90}$  виходу сигналу на 90 % від стаціонарного значення, відповідного вимірюваній концентрації.

Перехідні процеси в амперометричних сенсорах до сьогодні лишаються маловивченими. Вважається, що забезпечення високої чутливості робочого електрода дає змогу досягти оптимальної тривалості перехідних процесів завдяки трудомісткому емпіричному підбору умов

його виготовлення. Такий підхід не завжди виправданий, і до того ж іноді навіть добре технологічно відпрацьовані системи дають спонтанне недопустиме уповільнення виходу сигналу сенсора на стаціонарне значення. При цьому безпосередньо досліджувати такі процеси традиційно вважається складною задачею внаслідок громіздкості математичного апарату для описання нестационарних і стохастичних явищ. Грунтовні теоретичні роботи у цьому напрямі завершилися більше 40 років назад при розробленні термодинаміки нестационарних явищ на квантовому рівні [1], а практичні аспекти перехідних процесів з різних причин ніколи не висвітлювалися ні в періодичних виданнях, ні в описах патентів на електрохімічні сенсори. Проте досвід [2] показує, що іноді за удавано випадковими явищами криється проста закономірність, яка керує начебто складними перехідними процесами. Таким випадковим явищем до сьогодні лишалось неочікуване збільшення тривалості перехідних процесів однотипних сенсорів після виготовлення або тривалого зберігання. Лише на сьогодні ці явища набули нового змісту з огляду на дослідження надповільної корозії електродів на основі титану (повільніше 1 мкм/рік [3]) у рамках науково-дослідної роботи “Наукові засади корозії мікро- і наноструктурованих матеріалів в електрохімічних системах сенсорів і суперконденсаторів”.

## Постановка задачі

Метою роботи є визначення природи перехідних процесів, що збільшують як час встановлення достовірного сигналу амперометричного сенсора при контакті з визначуваним газом, так і варіацію цього часу після релаксації сенсора в атмосфері без визначуваного газу.

## Теоретичне обґрунтування

Тривалість перехідного процесу сенсора  $\tau_{90}$  після релаксації в атмосфері без визначуваного газу збільшується з ростом часу релаксації  $\tau_0$  не монотонно, а за певною залежністю (рис. 1). Зона I стабільності значення  $\tau_{90}$  на рис. 1 пояснюється електроосмотичним явищем в газодифузійному робочому електроді — генерування сигналу в порі робочого електрода перебігає в області меніска розчину і супроводжується відновленням визначуваного газу до відповідних іонів, які місцевим збільшенням концентрації електроліту викликають осмотичне поглинання води з атмосфери, чим потовщують плівку розчину в порі, збільшують її електропровідність і прискорюють досягнення стаціонарного сигналу, скорочуючи  $\tau_{90}$  [2]. Обґрунтованим механізмом процесів, відповідальних за  $\tau_{90}$  для зони III, можна назвати конкурентну адсорбцію визначуваного газу зі сторонніми речовинами, що потрапляють на робочий електрод з навколишнього середовища протягом тривалого зберігання [2, 4]. Для зони II обґрунтованого пояснення не існує. Припускали, що відповідальним за  $\tau_{90}$  є досягнення адсорбційного насичення за визначуваним компонентом [2, 4]. Проте це припущення не по-

яснює даних зростання  $\tau_{90}$  протягом часу від кількох годин до кількох діб (рис. 1, зона II) навіть у випадку визначуваних компонентів з можливістю оборотної адсорбції, як хлор [4], і є повністю некоректним для сенсорів озону як газу, що миттєво розкладається на твердих поверхнях [4] за температур вище  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  [5].

Таким чином, механізм зростання  $\tau_{90}$  у зоні II рис. 1 і його відмінність від зони III, де на робочому електроді переважно перебігає конкурентна адсорбція визначуваного газу і сторонніх речовин, вимагають обґрунтованого пояснення.

## Методика експерименту

Методика досліджень та особливості конструкції амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ "КПІ" детально викладена у попередніх роботах, спрямованих на дослідження перехідних процесів у амперометричних сенсорах для моніторингу повітряного середовища [2–4]. Повітряні суміші з визначуваним газом (хлор, озон) дозували динамічним способом з похибкою менше 4% і подавали на серію однотипних амперометричних сенсорів, корпуси яких не містили ніяких захисних сіток і дифузійних опорів між повітряним середовищем і робочим електродом. Температуру і відносну вологість повітряних сумішей задавали з використанням термостатованого гігостата з насиченим розчином хлориду натрію з похибками відповідно  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  і  $\pm 1\%$ . Проводили реєстрацію зміни струмового сигналу сенсора в часі і за одержаною перехідною характеристикою  $I = f(\tau)$  для заданих концентрації та температури визначали коефіцієнт перетворення  $K$  і тривалість перехідного процесу  $\tau_{90}$ .

Після цього досліджуваний сенсор розміщували у термостатованому гігостаті для релаксації у повітрі без визначуваного газу протягом часу  $\tau_0$  перед наступними дослідженнями. Лімітуючу стадію досліджуваних процесів виявляли за величиною температурного коефіцієнта  $K_T$ , який визначали як відносне прискорення струмотворювальної реакції (збільшення коефіцієнта перетворення  $K$ ) при зростанні температури на один градус Цельсія.

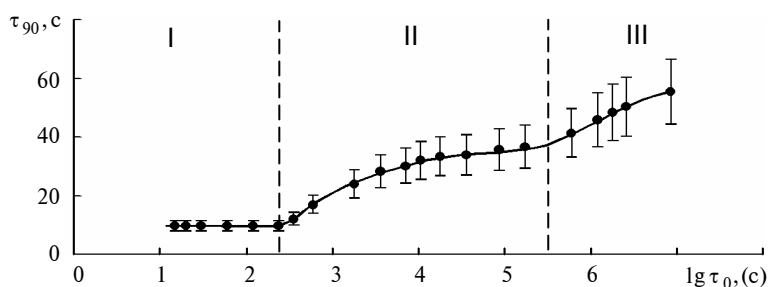


Рис. 1. Залежність тривалості перехідного процесу  $\tau_{90}$  сигналу сенсора від тривалості релаксації  $\tau_0$  у повітрі без визначуваного газу, де  $\tau_{90}$  визначається: I — електроосмосом [1]; II — без обґрунтування; III — конкурентною адсорбцією сторонніх речовин і визначуваного газу [4]

### Результати експерименту

При зберіганні сенсорів за відсутності сторонніх речовин у термостатованих гігростатах відбувається збільшення  $\tau_{90}$  порівняно зі зберіганням у лабораторії відкритим способом. Іноді зберігання першим способом викликало також зниження коефіцієнта перетворення, який, однак, поновлювався після “тренування” сенсора кількома подачами визначуваного газу. Єдиною кількісно контрольованою відмінністю обох умов зберігання був фоновий струм, який у термостатованому гігростаті поступово спадав до 0,01 мкА і нижче. У той же час при відкритому зберіганні в лабораторному повітрі фоновий струм сенсорів постійно варіював, особливо при появі в робочій зоні сторонніх електрохімічно активних газів, які утворювалися при веденні інших робіт у даній та сусідніх лабораторіях. В обох випадках, як під впливом визначуваного газу, так і при самовільних змінах фонового струму, “активація” сенсорів відбувалася під дією змінного струмового навантаження на електродах. Тривалий час ці явища свідомо лишали поза увагою, вважаючи цілком стохастичними.

Попередні дослідження струмотвірної поверхні робочих електродів [2, 3] і впливу на її стан корозійних процесів [3] дали змогу дійти такого висновку: оскільки струмовий сигнал і фоновий струм генеруються за однаковими законами електрохімічної кінетики на одній поверхні, то вони можуть проявляти подібний

вплив на її стан. Відомо [3], що форма зміни в часі фонового струму при перепадах температури і вологості повітря визначається кінетикою корозійних процесів, які змінюють стан оксидних плівок на титановому електроді. Отже, існує принципова можливість взаємного впливу стану оксидних плівок на поверхні титанового електрода і кінетики електрохімічних реакцій, прямо не пов'язаних із корозією титану і відповідальних за струмотвірний процес сенсора.

У роботі роль оксидів титану в катодному відновленні хлору й озону на титанових робочих електродах визначали за зміною температурного коефіцієнта струмотвірної реакції. Температурний коефіцієнт, який виступає показником величини енергії активації лімітуючої стадії досліджуваної електрохімічної реакції, подавали у відсотках зміни струмового сигналу на 1 °С за незмінної концентрації визначуваного газу. Очікувана похибка його визначення може бути великою внаслідок значної кількості взаємопов'язаних і залежних від температури факторів. Тому для її зниження було запропоновано штучно прискорювати корозію досліджуваних електродів введенням нітрату літію в склад електроліту. В такий спосіб збільшували вплив досліджуваної плівки оксидів, що пасивують титан, на величину струмового сигналу сенсора.

Сенсори витримували за базової температури в гігростаті, а потім перемішували в гігростат з вищою температурою, куди подавали

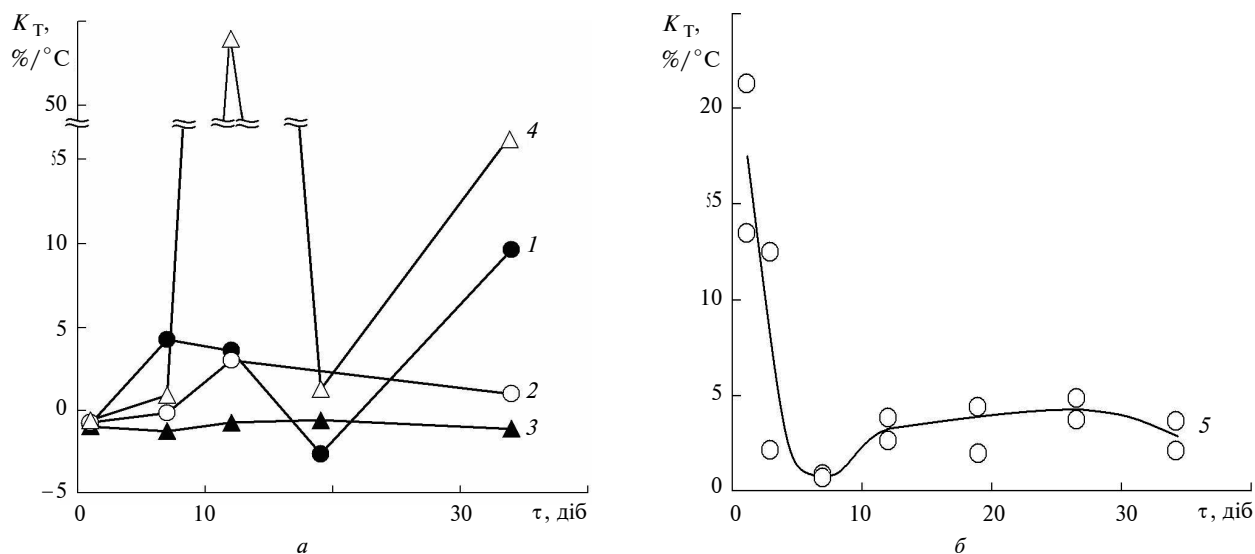


Рис. 2. Зміна в часі температурного коефіцієнта відновлення хлору на титановому газодифузійному електроді в електроліті з нітрату літію: 1, 5 – рН -1; 2 – рН 1; 3 – рН 6; 4 – рН 8. Визначено за зміною коефіцієнта перетворення при нагріві: а – від 20 до 40 °С; б – від 15 до 25 °С

хлор-повітряну суміш тієї ж температури і вологості. Ці експерименти показали періодичність самовільної зміни температурного коефіцієнта в часі (рис. 2). За умови найбільш інтенсивної корозії титану, характерної для сильно-кислих і лужних середовищ [3], ця періодичність є найбільш чіткою, що вказує на визначну роль корозії. На рис. 2, а наведено лише один період тривалістю близько трьох тижнів для базової температури зберігання сенсора 20 °С. При дотриманні контрольованих умов зберігання сенсорів у термостатованому гідростаті така циклічність була постійною. Перетворення циклічних змін на хаотичні відбувалося лише при перебуванні сенсора на відкритому повітрі внаслідок, вірогідно, впливу газів-окисників, що утворювалися у сторонніх експериментах і технологічних процесах на сусідніх робочих місцях. Величини температурних коефіцієнтів струмотвірної реакції однозначно вказують на контроль поперемінно стадіями транспорту визначуваного компонента в газі (близько 0,5–1,0 %/°С), транспорту в рідкій фазі (5 %/°С) з переходом до кінетичного контролю при інтенсивній корозії в найбільш агресивному для титану лужному розчині (~55 %/°С) [6]. Від'ємні значення на рис. 2 виникли при суміщенні похибки досліду з позитивними величинами менше 0,5 %/°С, характерними для контролю транспортом заряду в самому напівпровідниковому оксиді.

Зниження базової температури зберігання сенсорів до 15 °С (див. рис. 2, б) викликало подовження періоду чергування контролюючих стадій, що пояснюється сповільненням корозії титанової поверхні зі зміною стану оксидних плівок. Отже, вказану періодичність можна пояснити таким циклом: збільшення об'єму оксидів унаслідок корозії титанової основи, ріст напруження у фазі оксидів унаслідок більшого їх об'єму порівняно з об'ємом окисненого металу, відколювання шару оксидів від поверхні металу або фазові перетворення в цьому шарі під дією високого тиску внутрішніх напружень, нарощування нового оксидного шару в разі відколювання попереднього. Припущення щодо твердофазових перетворень є цілком обгрунтованим, оскільки подібні явища спостерігалися неозброєним оком для сполук свинцю (II) на анодах сенсорів кисню за зміною кольору продуктів корозії [7].

Підтвердити факт впливу перебудови поверхневого шару оксидів металу електрода на

$\tau_{90}$  під дією струмотвірного процесу можна, порівнюючи результати впливу монотонного і циклічного струмового навантаження на робочий електрод після ідентичної релаксації у гідростаті. У першому досліді (рис. 3) на сенсор після релаксації подавали незмінну концентрацію хлору до досягнення стаціонарного сигналу. У другому досліді (рис. 3, п. 2) таку ж само концентрацію подавали короткими імпульсами, чергуючи їх з подачею повітря. Досягнення стаціонарного стану відбувалося в обох досліді за рівний час, незважаючи на той факт, що кривій 1 на рис. 3 відповідає удвічі більша кількість витраченого хлору, ніж кривій 2. Відтворення подібних результатів на серії однотипних сенсорів, у т.ч. у реакціях з озonom, підтвердили факт активації робочого електрода циклічними струмовими навантаженнями під дією сумарно меншої кількості визначуваного газу, ніж при неперервному генеруванні струмового сигналу.

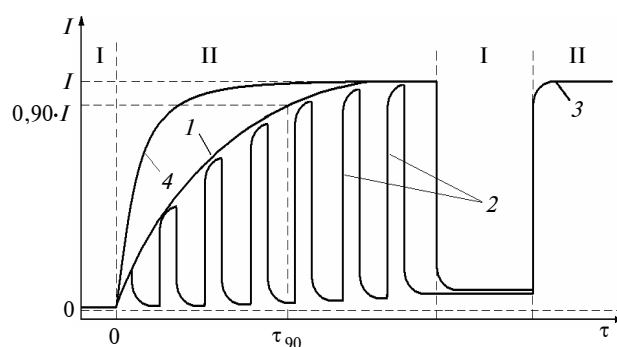


Рис. 3. Неперервна (1) і переривчаста (2) перехідні характеристики сенсора хлору після трьох тижнів зберігання за температури  $20 \pm 1$  °С та відносної вологості  $75 \pm 1$  %: 1, 2 – одразу після досягнення стаціонарного сигналу і короткої релаксації, 4 – після трьох тижнів зберігання за умови природних коливань вологості і температури; I – повітря; II – хлор-повітряна суміш (для п. 2 у зоні II відбувається кількарразове чергування подачі повітря і хлор-повітряної суміші)

Можна стверджувати, що на поверхні титану перебігають самовільні корозійні процеси, результат дії яких зумовлює циклічну зміну властивостей оксидних плівок і відповідну зміну технічних характеристик виготовлених із цього металу електродів амперометричних сенсорів. За відсутності зовнішніх впливів (поява градієнта активності води в розчині електроліту сенсора під дією змін вологості і температури [3]) названі оксидні шари перероджуються та ущільнюються і викликають зростання  $\tau_{90}$

та зниження коефіцієнта перетворення. Оскільки реакції, що беруть участь в процесах перетворення оксидних плівок, ідентичні за природою корозійним, а швидкість їх при перерахуванні струмового показника (кілька наноампер на кв. сантиметр [3]) у глибинний далеко виходять за межі десятибальної шкали корозійної стійкості (повільніше 1 мкм/рік), то такі явища були названі надповільною корозією [3].

Спонтанне зростання тривалості перехідного процесу в окремих сенсорах однієї серії після виготовлення або зберігання можна пояснити інтерференцією циклів з рис. 2 та періодичною зміною умов навколишнього середовища (температури і вологості повітря, концентрації сторонніх речовин), унаслідок чого іноді можуть утворюватися особливо щільні оксидні плівки з високим опором струмотвірній реакції.

Можна вважати доведеним, що циклічні зміни струмового навантаження формують на робочих електродах оксидні плівки, пристосовані до ведення на їх поверхні цільової для сенсора струмотвірної реакції. Такі процеси сприяють відтворенню технічних характеристик сенсорів з низькою похибкою. Тоді низька похибка відтворення коефіцієнта перетворення  $K$  вказує на незмінність площі струмотвірної поверхні, відповідальної за величину  $K$  [2]. Отже, досліджувані зміни на робочому електроді, з урахуванням даних [2, 3], мають перебігати на рівні розмірів, які не викликають появу пор і щілин, що здатні змінити площу струмотвірної поверхні. З огляду на загальновідоме визначення електрохімічного механізму і роль води як розчинника можна стверджувати, що такі зміни мають відбуватися на рівні розмірів близько 10 нм, оскільки у порах більшого розміру вода набуває властивостей окремої фази і сприяє збільшенню струмотвірної поверхні.

Таким чином, структурні зміни на поверхні електрода, що відбуваються при його “тренуванні” циклічними струмовими навантаженнями, сприяють формуванню нанорозмірних елементів оксидної плівки, більша провідність яких прискорює досягнення стаціонарного стану порівняно з перебуванням сенсора при незмінному струмовому навантаженні. Таке формування оксидної плівки подібне до відомої нанотехнології “знизу-вгору”.

Безпосередній доказ наноструктурування поверхні робочого електрода циклічними струмовими навантаженнями і процесами корозійної природи можна було б одержати скануючою електронною мікроскопією. Проте щоб перейти до подібних досліджень, необхідно виконати обґрунтування методики підготовки зразків для сканування, які, очевидно, будуть відрізнятися від функціонуючих сенсорів, оскільки просте вилучення поверхні з місця локалізації струмотвірного процесу може супроводжуватися зміною стану оксидних шарів.

### Висновки

Встановлено, що найкоротшій тривалості перехідного процесу відповідає такий стан оксидних шарів на струмотвірній поверхні, який досягається при циклічному струмовому навантаженні робочого електрода. Зберігання сенсора за умов незмінного і мінімального фонового струму (повна ізоляція від зовнішнього середовища) веде до збільшення тривалості перехідного процесу і зниження коефіцієнта перетворення.

Показано, що явище “тренування” електрода циклічними струмовими навантаженнями на рівні швидкості надповільної корозії (близько кількох наноампер на кв. сантиметр та повільніше 1 мкм/рік) взаємопов'язане з формуванням на поверхні робочого електрода певних структур з характеристичним розміром до 10 нм, подібно до так званого методу нанотехнологій “знизу-вгору”. Без таких навантажень поверхневі оксидні шари ущільнюються, а їх опір зростає і гальмує струмотвірний процес.

При самовільному перебігу надповільної корозії електродів спостерігається періодична зміна властивостей цих оксидних шарів, яка з часом та без зовнішніх впливів затухає. Інтерференція цих циклів з періодичними змінами зовнішніх умов випадково може призводити до різкого неочікуваного уповільнення струмотвірних процесів.

Пряме виявлення таких структур методом електронної мікроскопії вимагає попереднього теоретичного обґрунтування методики досліджень.

### Список літератури

1. Тягай В.А. Электрохимические шумы // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1976. – 11. – С. 109–175.
2. Вплив електроосмотичних явищ на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах / О.І. Букет, О.В. Лінючева, А.В. Блуденко та ін. // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2013. – № 6. – С. 140–145.
3. Вплив корозійних процесів на технічні характеристики електрохімічних сенсорів / О.І. Букет, О.В. Лінючева, А.В. Блуденко та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – 1, № 9. – С. 21–26.
4. Лінючева О.В., Букет О.І., Кушмирук А.І. Вплив адсорбції визначуваного компоненту на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2009. – № 3. – С. 131–137.
5. Изучение электрохимического поведения озона на платине методом катодной полярографии / К.И. Носов, А.А. Раков, В.И. Веселовский и др. // Журнал физической химии. – 1959. – 33, № 2. – С. 349.
6. Салиджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.И., Тенно Т.Т. Электрохимические анализаторы кислорода. Обзор // Заводская лаборатория. – 1988. – 54, № 3. – С. 5–13.
7. Букет О.І., Ващенко О.М. Кінетика анодних процесів в амперометричних сенсорах кисню // Вісник НТУ "ХПІ". Тем. вип. "Хімія, хімічні технології та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2008. – № 32. – С. 24–28.

### References

1. Tyagay V.A., "Electrochemical noise", *Itoги Nauki i Tehniki. Elektrohimiya*, vol. 11, pp. 109–175, 1976 (in Russian).
2. Buket O.I. et al., "Influence of the electro-osmosis processes on the time of transients processes in amperometric gas sensors", *Naukovi visti NTUU KPI*, no. 6, pp. 140–145, 2013 (in Ukrainian).
3. Buket O.I. et al., "Influence of corrosion processes on the characteristics of electrochemical sensors", *Physicochemical Mechanics of Materials*, vol. 1, no. 9, pp. 21–26, 2012 (in Ukrainian).
4. Linyucheva O.V. et al., "Influence of the measured component's adsorption on the time of transients processes in amperometric gas sensors", *Naukovi visti NTUU KPI*, no. 3, pp. 131–137, 2009 (in Ukrainian).
5. Nosov K.I. et al., "Study of the electrochemical behavior of ozone on the platinum by cathodic polarographie", *Zhurnal Fizicheskoy Himii*, vol. 33, no. 2, pp. 349–351, 1959 (in Russian).
6. Salidzhanova P.M.-F. et al., "Electrochemical analysators of oxygen. Revue", *Zavodskaya Laboratoriya*, vol. 54, no. 3, pp. 5–13, 1988 (in Russian).
7. Buket O.I. et al., "Kinetics of the anodic processes in amperometric oxigen sensors", *Visnyk NTU KhPI*, no. 32, pp. 24–28, 2008 (in Ukrainian).

О.І. Букет

#### ВПЛИВ НАДПОВІЛЬНОЇ КОРОЗІЇ НА ТРИВАЛІСТЬ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ У АМПЕРОМЕТРИЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

**Проблематика.** Тривалість перехідних процесів – важлива характеристика амперометричних газових сенсорів.

**Мета дослідження.** Метою роботи є визначення природи перехідних процесів, що збільшують час встановлення достовірного сигналу амперометричного сенсора та варіацію цього часу.

**Методика реалізації.** Методами хроноамперометрії перехідних процесів та визначення їх температурного коефіцієнта показано вплив корозії на сенсори уніфікованої серії НТУУ "КПІ".

**Результати дослідження.** Найкоротшій тривалості перехідного процесу відповідає стан оксидних шарів, який досягається при циклічному струмовому навантаженні робочого електрода, у т.ч. при "тренуванні" електрода струмом на рівні надповільної корозії (повільніше 1 мкм/рік). При надповільній корозії спостерігається періодична зміна властивостей цих оксидних шарів, яка з часом та без зовнішніх впливів затухає. Інтерференція цих циклів з періодичними змінами зовнішніх умов випадково може викликати неочікуване уповільнення струмотвірних процесів.

**Висновки.** Циклічні струмові навантаження формують на робочому електроді амперометричного сенсора оксидні структури розміром до 10 нм, подібно до так званого методу нанотехнологій "знизу-вгору". Без таких навантажень поверхневі оксидні шари ущільнюються, а їх опір зростає і гальмує струмотвірний процес. Пряме виявлення таких структур методом електронної мікроскопії вимагає попереднього теоретичного обґрунтування методики досліджень.

**Ключові слова:** амперометричні сенсори; тривалість перехідного процесу; корозія електродів; наноструктуровані оксиди.

А.І. Букет

#### ВЛИЯНИЕ СВЕРХМЕДЛЕННОЙ КОРРОЗИИ НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

**Проблематика.** Длительность переходных процессов – важная характеристика амперометрических газовых сенсоров.

**Цель исследования.** Цель работы состоит в определении природы переходных процессов, которые увеличивают время установления достоверного сигнала амперометрического сенсора и вариацию этого времени.

**Методика реализации.** Методами хроноамперометрии переходных процессов и определения их температурного коэффициента показано влияние коррозии на сенсоры унифицированной серии НТУУ “КПИ”.

**Результаты исследования.** Минимальной продолжительности переходного процесса отвечает состояние оксидных слоев, которое достигается при циклической токовой нагрузке рабочего электрода, в т.ч. при “тренировке” электрода током на уровне сверхмедленной коррозии (медленнее 1 мкм/год). При сверхмедленной коррозии наблюдается периодическое изменение свойств этих оксидных слоев, которое с течением времени и без внешних влияний затухает. Интерференция этих циклов с периодическими изменениями внешних условий случайно может вызвать неожиданное замедление токообразующего процесса.

**Выводы.** Циклические токовые нагрузки формируют на рабочем электроде амперометрического сенсора оксидные структуры размером до 10 нм, подобно так называемому методу нанотехнологий “снизу-вверх”. Без таких нагрузок поверхностные оксидные слои уплотняются, а их сопротивление возрастает и тормозит токообразующий процесс. Прямое выявление таких структур методом электронной микроскопии требует предварительного теоретического обоснования методики исследований.

**Ключевые слова:** амперометрические сенсоры; длительность переходного процесса; коррозия электродов; наноструктурированные оксиды.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
10 квітня 2015 року