

УДК 66.028.2+66.087+661.971.9

## **A CARBON DIOXIDE GENERATOR FOR CALIBRATION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS**

MATVEEV O.M., MAZANKA V.M., KOSOGIN O.V.

*National technical university of Ukraine "Kyiv polytechnic institute"*  
*o.kosogin@kpi.ua*

Usage of modern means of monitoring the ambient air of industrial and domestic gas environments require periodic inspection of their efficiency. This can be done using the coulometric generator of gas-analyte. Coulometrically carbon dioxide can be obtained by electrolysis of carboxylic acids solutions, using electrodes with high overvoltage of secondary processes. It is shown that the production of high purity carbon dioxide (about 90 %) with stable current output (60 %) is possible during electrolysis of the oxalic acid with the dioxide lead anode. Generator may be used to periodically verify the CO<sub>2</sub> sensors, which are used in municipal and agriculture, the food industry and for improving safety in the mines.

## **ГЕНЕРАТОР ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ КАЛІБРУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ**

МАТВЄЄВ О. М., МАЗАНКА В.М., КОСОГІН О.В.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»;* *o.kosogin@kpi.ua*

Застосування сучасних засобів моніторингу повітряного середовища промислових та побутових газових середовищ потребує періодичної перевірки їх роботоспроможності. Кулонометричне отримання діоксиду вуглецю можливе шляхом електролізу розчинів карбонових кислот з використанням електродів з високою перенапругою побічних процесів. Показано, що електролізом оксалатної кислоти з діоксидно-свинцевим анодом можливе отримання діоксиду вуглецю достатньо-високої чистоти (близько 90 %) із стабільним виходом за струмом 60 %. Створений дозатор може бути використаний для періодичної перевірки сенсорів CO<sub>2</sub>, що застосовуються у комунальному та сільському господарстві, харчовій промисловості та для підвищення безпеки праці на шахтах.

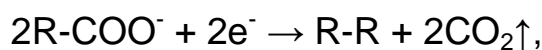
Сучасний розвиток промисловості неможливий без урахування екологічних наслідків реалізації конкретної технології, що вимагає

застосування надійних засобів моніторингу повітряного середовища. Переважна більшість технічних засобів моніторингу повітряного середовища базується на електрохімічних сенсорах, яким притаманні висока надійність, точність, простота обслуговування, низьке енергоспоживання і доступність. В той же час, ефективність використання технічних засобів моніторингу спирається на коректність вимірювання концентрації, а отже, потребує періодичної повірки.

Повірку газоаналізаторів різних типів проводять з використанням стандартних газових сумішей, які можуть бути приготовлені методами статичного та динамічного дозування [1]. Статичні методи передбачають наявність еталонних газобалонних сумішей, які в заданій кількості вводять у калібровану замкнену ємність. Метод дозволяє готувати суміші з будь-якою концентрацією визначуваного компонента, проте мало придатний для повірки великої кількості газоаналізаторів внаслідок зміни складу газоповітряної суміші, відрізняється значними габаритами газобалонної техніки та неможливістю автоматизації процесу. Динамічні методи передбачають створення газової суміші змішуванням потоків газу-розбавлювача та газу-визначуваного компонента, що дозволяє швидко змінювати концентрацію суміші у широких межах. Дозатором газу-визначуваного компонента при цьому може бути відповідний газовий балон, або, частіше, кулонометричний генератор, який відрізняється високою ефективністю.

Діоксид вуглецю CO<sub>2</sub> надзвичайно поширений у різних галузях промисловості та сільського і комунального господарства. Разом з тим, його надлишок або ж перевищення над фоновим містом може бути шкідливим, що вимагає постійного контролю, в першу чергу, у закритих приміщеннях. Визначення вмісту CO<sub>2</sub> можливе за допомогою різних типів газоаналізаторів, в першу чергу електрохімічних сенсорів амперометричного типу, перевірка яких проводиться з використанням балонних сумішей та термохімічних дозаторів, які окрім громіздкості характеризуються значним енергоспоживанням та інерційністю в роботі [2, 3].

Кулонометричні генератори діоксиду вуглецю на даний момент відсутні, однак відомо, що CO<sub>2</sub> як побічна речовина може бути отриманий при електролізі водних розчинів з використанням графітових електродів, або як продукт в реакції анодного окислення карбонових кислот, а саме реакції Кольбе



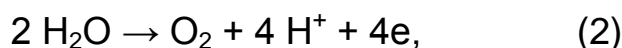
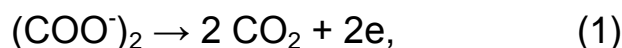
де R – будь-який алкільний радикал.

Використання для електролізу оксалатної кислоти дозволить отримати чистий діоксид вуглецю, не забруднений алканами [4]. Підбір умов електролізу та застосування електродів з високою перенапругою виділення кисню дозволить отримати  $\text{CO}_2$  відповідної чистоти та створити генератор діоксиду вуглецю для періодичної перевірки сенсорів в широкому діапазоні концентрацій визначуваного газу. Зокрема, було показано можливість принципової реалізації такої реакції на платинових анодах [1], однак доцільно дослідити процес електролізу оксалатної кислоти з використанням більш дешевих матеріалів, що характеризуються високою перенапругою виділення кисню.

### Методологія досліджень

Електроліз проводили у гальваностатичному режимі в U-подібній комірці, що дозволяє без ускладнення конструкції забезпечити надійне розділення електродних газоподібних продуктів. Для електролізу використовували 10 %-вий розчин оксалатної кислоти  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , концентрація якої була близька до насичення. Катоди були виготовлені з графіту. Як анодні матеріали були використані графіт та діоксид свинцю, що характеризуються високою перенапругою для реакцій виділення кисню [5].  $\text{PbO}_2$  одержували електрохімічним осадженням на графітову основу з нітратного електроліту.

Об'єм отриманого за час електролізу анодного газу приводили до нормальних умов. Оскільки на аноді одночасно перебігали два процеси

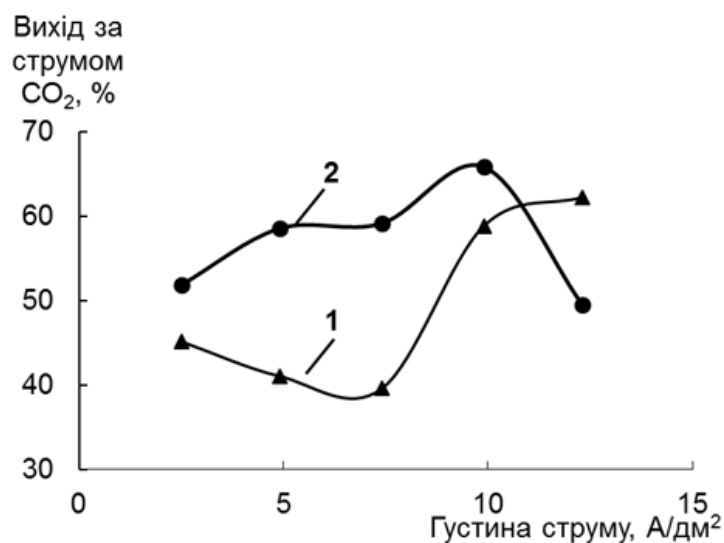


то вміст діоксиду вуглецю визначали об'ємним методом, поглинаючи з відібраної у газову бюретку певної порції газу  $\text{CO}_2$  лужним розчином (15 %-вий розчин  $\text{NaOH}$ ).

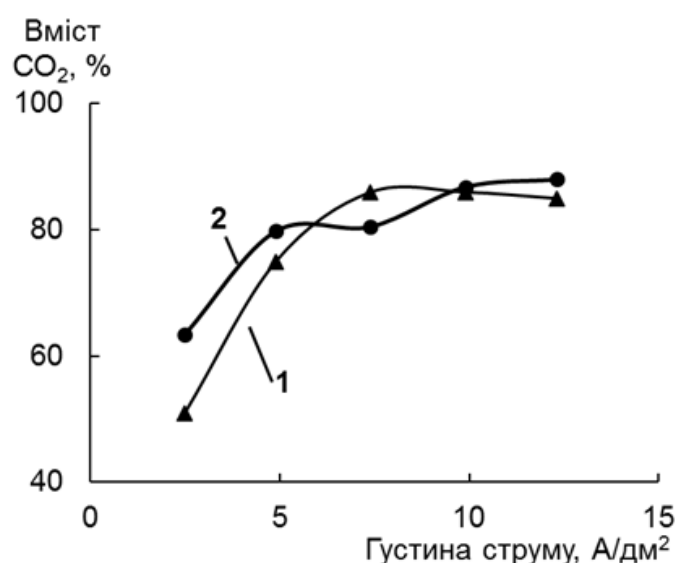
### Результати та їх обговорення

Отримані результати дозволяють стверджувати (рис. 1), що для отримання діоксиду вуглецю з високим виходом за струмом доцільніше використовувати діоксидно-свинцеві матеріали завдяки їх більш високій перенапрузі в реакції виділення кисню. Чистота отриманого  $\text{CO}_2$  зростає на електродах обох типів при збільшенні густини струму внаслідок меншої поляризації реакції (1) порівняно із (2) (рис. 2). Зниження виходу за струмом  $\text{CO}_2$  на діоксиді свинцю при густині струму більше  $10 \text{ A/дм}^2$  може бути пов'язано з механічним

руйнуванням достатньо пористого шару  $\text{PbO}_2$  в результаті розігрівання електрода.



**Рис.1.** Вихід за струмом діоксиду карбону від густини струму на графітових (1) та діоксидно-свинцевих (2) електродах при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти.



**Рис.2.** Вплив густини струму на чистоту отриманого діоксиду карбону при електролізі 10 %-вого розчину оксалатної кислоти з графітовими (1) та діоксидно-свинцевими (2) електродами.

Також була перевірена можливість використання як електрода пресованої композиції з титану та порошку графіту, оскільки чистий титан за анодної поляризації вкривається малоелектропровідними оксидними шарами. Композицію з порошку титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 мм та порошку графіту марки ГС-1 (масове співвідношення титану та графіту 10:1) виготовляли

пресуванням при зусиллі 360 МПа, що перевищувало межу текучості титану. Використання такого електрода дозволило б збільшити питому продуктивність електролізера за менших габаритних розмірів (питома поверхня титанового порошку використаної марки становить 0,2 м<sup>2</sup>/г). Експериментально було встановлено, що застосування такого електрода дозволяє одержувати анодний газ з вмістом СО<sub>2</sub> не нижче 65 %, однак вихід за струмом діоксиду вуглецю становив близько 40...45 %. Даний факт пов'язаний із втратою частини електрики на зміну стехіометрії оксидних шарів на титані.

### **Висновки**

Показано можливість створення електрохімічного генератора діоксиду вуглецю, в якому електролітом слугує розчин оксалатної кислоти, а анод виготовлений з діоксиду свинцю на електропровідній основі. Така конструкція генератора дозволяє отримувати СО<sub>2</sub> зі стабільним виходом за струмом більше 60 % та чистотою 85...90 %. В подальшому планується дослідження систем, в яких газогенеруючий електрод являє собою пресовану композицію з порошків титану та PbO<sub>2</sub>.

### **Список посилань**

- [1] Агасян П. К. Кулонометрический анализ / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. – М. : Химия, 1984. – 166 с.
- [2] Кальвода Р. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. – М. : Химия, 1990. – 240 с.
- [3] Patent US7174766 B2, G12B13/00. Calibration device for carbon dioxide sensor / Eickhoff S.J., Wood R.A. – Honeywell International Inc., 13/01/2007.
- [4] Свэн Ш. Электрохимические методы получения органических соединений / Под ред. А. Вайсбергера. – М. : Издательство Иностранной литературы, 1951. – 64 с.
- [5] Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М. : Химия, 1977. – 264 с.