

Запропонований підхід дає можливість підвищити точність визначення поверхневого натягу рідин на межі поділу рідина-оточуючий газ за рахунок введення як параметра площі перерізу, обмеженої екваторіальним діаметром та вершиною краплі, що носить інтегральний характер, та здійснення обробки великої кількості експериментальних даних під час росту краплі, що дозволяє проводити статистичну обробку отриманих результатів. Крім того, спосіб дозволяє проводити контроль зміни у часі поверхневого натягу рідин, а також працювати із рідинами, які характеризуються високим ступенем взаємодії із оточуючим середовищем.

1. Іващенко Ю. М., Єрьоменко В. Н. *Основи прецизійного вимірювання поверхневої енергії розплавів металів за методом лежачої краплі.* – К.: Наукова думка, 1972.
2. *Межфазная тензиометрия* / А. И. Русанов, В. А. Прохоров. – СПб: Химия, 1994. – 400 с.
3. *Bashfort F., Adams J. C. An attempt to test the theories of capillary action.* Cambridge: University Press, 1883.

УДК 543.257

**Мирон Кузик**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра теплотехніки та теплових електростанцій

## СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ Ag /AgCl ЕЛЕКТРОДІВ ПОРІВНЯННЯ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Кузик Мирон, 2002

**The article describes the new procedure of manufacture of composite reference electrodes with the properties of Ag/AgCl elements. The partial substitution of the argentum by the nickel allows to minimize production costs.**

У багатьох типах електрохімічних перетворювачів, насамперед полярографічних та потенціометричних, використовуються електроди порівняння. Вони повинні мати постійний та стабільний в часі потенціал і служать для вимірювання електрорушійної сили пари електродів : індикаторний електрод – електрод порівняння. Як електроди порівняння використовують переважно електроди другого роду, які характеризуються незначною величиною поляризації, тобто зміни електрохімічного потенціалу при проходженні через електрод струму, наприклад: каломельний, хлорсрібний, хлорталієвий тощо. Найдоцільнішим є застосування хлорсрібного (Ag/AgCl) електрода, який можна використовувати в кислих та лужних середовищах як в лабораторних, так і в промислових умовах, є конструктивно порівняно простим і надійним в експлуатації.

Ag/AgCl електроди в перетворювачах переважно мають форму спіралеподібного провідника, пустотілого циліндра, пластини. Початково їх виготовляли пропусканням через срібний електрод-заготовку, який знаходився в спеціальному розчині, електричного струму певної густини [1]. При цьому на поверхні срібла утворювався тонкий Ag/AgCl шар, тобто отримували електрод з властивостями хлорсрібного електрохімічного елемента. Проте отримане таким чином Ag/AgCl покриття було рихлим, механічно слабко зв'язаним з основою, що вимагало з часом його повторного нанесення.

Не будемо згадувати про Ag/AgCl структури, реалізовані в електродах порівняння хлорсрібних насичених зразкових другого розряду та допоміжних електродах для потенціометрії, відповідно до ГОСТ 17792 та ГОСТ 16286, оскільки для компактних давачів вони не підходять.

Наступний крок в технології серійного виготовлення хлорсрібних електродів полягав в використанні попередньо прохлорованого за спеціальною технологією дрібнодисперсного срібного порошку зі ступенем хлорування 20-30 %. Надалі цей порошок пресувався в вигляді деталей потрібної форми, які і були Ag/AgCl електродом. Технічні характеристики (стабільність потенціалу, опір, шум) виготовлених таким способом електродів є достатньо високими, на рівні електродів хлорсрібних насичених зразкових другого розряду за ГОСТ 17792. Недоліком цього способу є недостатня механічна міцність та висока, як для серійного виробництва, вартість через складність технології виготовлення і значну витрату срібла.

Дещо простішим в технологічному відношенні виявилось виготовлення Ag/AgCl електрода, який полягає в змішуванні в певній пропорції порошоків Ag та AgCl з подальшим їх пресуванням і отриманням електродів необхідної форми. Такий спосіб виготовлення електродів є дешевшим, проте і він не забезпечує необхідної міцності електродів. Крім того, виникають додаткові вимоги до якості порошоків. Дещо погіршуються характеристики електродів.

Подальше спрощення і здешевлення Ag/AgCl електродів полягало в введенні в суміш порошоків Ag та AgCl порошкоподібної мономерної сполуки, виготовленні електрода за допомогою пресування цієї суміші та полімеризації мономерної компоненти шляхом занурення електрода в відповідний розчин. Суттєво зростає міцність електродів і зменшується їх вартість завдяки меншій витраті срібла. Проте погіршуються характеристики електродів, насамперед опір, зростання якого під час збереження електродів та їх експлуатації може бути недопустимим.

Застосування полімерних компонент у матеріалах електродів призвело надалі до розробки композитних Ag/AgCl потенціалоутворюючих матеріалів, які є сумісними з певними полімерами, насамперед полістиролом та АВС пластиками [2]. Це дозволило наносити ці матеріали в рідкому стані на поверхні полімерів з забезпеченням адгезії і формувати сушінням потенціалоутворюючі шари завтовшки 0,1-0,3 мм. Отже, можна формувати шар з властивостями Ag/AgCl електрода на поверхні полімерного виробу будь-якої форми. Проблемним в цьому варіанті є питання відведення потенціалу від такого шару.

З появою якісних струмопровідних полімерних матеріалів, насамперед на базі поліамідів, стало можливе виготовлення корпусу електрода з таких матеріалів з подальшим нанесенням на його поверхню шару сумісного композитного Ag/AgCl потенціалоутворюючого матеріалу [3]. Струмопровідний корпус вирішує проблему відведення потенціалу. Проте виникли нові проблеми, пов'язані з тим, що електропровідність полімерів забезпечується переважно введенням в них графіту у вигляді порошку або дрібно посіченої нитки. Очевидно, частинки графіту, перебуваючи в контакті з електролітом, розвивають свій власний і, як показали дослідження, нестабільний в часі електрохімічний потенціал, який накладається на Ag/AgCl потенціал, дестабілізуючи останній. Відомо, що для поліамідів характерне високе водопоглинання, до 3% по масі. Можливо в цьому криється причина нестабільності потенціалу графіту, який міститься в поліамідній матриці. Застосування інших, менш водопоглинаючих, струмопровідних полімерів для виготовлення електродів дуже обмежене, оскільки їх (інших полімерів) електропровідність є недостатньою.

Як показали дослідження, з погляду забезпечення якісних характеристик електродів, насамперед стабільності потенціалу, є доцільним формування композитного Ag/AgCl потенціалоутворюючого шару на АВС пластиках, незважаючи на певні труднощі по відведенню потенціалу.

Для перетворювачів одноразового застосування на першому плані є проблема їх здешевлення, мінімізації витрат дорогоцінних матеріалів, в нашому випадку це – срібла. Описане вище введення в Ag/AgCl електрод полімерних добавок забезпечує певну економію срібла. Проте ускладнюється технологія, а головне, погіршуються характеристики електродів, насамперед зростає опір. Причина полягає в тому, що електропровідні частинки срібла частково блокуються непровідним полімером і тим більше, чим більше полімерної добавки. Нами були проведені роботи по частковій заміні срібла іншими металами, що дало б можливість зберегти необхідну провідність і зекономити срібло. Але основним критерієм тут має виступати стабільність потенціалу. За допомогою експериментальних досліджень було показано, що при частковій, не більше 60%, заміні срібла в Ag/AgCl електродах нікелевим порошком характеристики електрода залишаються стабільними і відповідають вимогам ГОСТ 16286 до електродів допоміжних для потенціометричних вимірювань. Виготовлення електродів полягає в приготуванні суміші, яка містить 55-65 мас.ч. смоли, 20-25 мас.ч. порошку нікелю та 15-20 мас.ч. прохлорованого порошку срібла, нанесенні суміші на корпус електрода, виготовлений, наприклад, з АВС пластику, та сушінні до затверднення потенціалоутворюючого шару завтовшки 0,1-0,3 мм. Смола забезпечує адгезію шару до поверхні корпусу. Геометрія шару може бути будь-якою. Корпус електрода конструктивно можна сумістити з іншими елементами електрохімічного перетворювача.

Сформований таким способом композитний потенціалоутворюючий шар має характеристики Ag/AgCl електрода, а також і його потенціал. Це пояснюється тим, що в змішаному електрохімічному потенціалі, який є суперпозицією електрохімічних потенціалів нікелю та Ag/AgCl, основне значення має Ag/AgCl потенціал, оскільки струми обміну Ag/AgCl, як електрода другого роду, є суттєво більшими, ніж для нікелю.

Отже, розроблений варіант виготовлення порівняно дешевого, за рахунок часткової заміни срібла, композитного електрода порівняння з характеристиками Ag/AgCl елемента, який можна використати в електрохімічних перетворювачах, зокрема одноразового застосування.

*1. Коваленко Е.А., Березовский В.А., Эпштейн И.М. Полярнографическое определение кислорода в организме. – М.: 1975. 2. А.С. 153408 СССР, МКИ А 61 В 5/04. Способ изготовления электрода / Д.С.Волженский, И.С.Забегловский, И.М.Микитюк, А.Г.Тищенко (СССР). - № 3657737/28-13. Бюл. № 14 – 43 с. 3. Патент 1764507 А3 СССР, МКИ А 61 В 5/04. Способ изготовления электрода / Д.С.Волженский, И.М.Микитюк, И.М.Милянчук, Ю.Ф.Набатов, А.Г.Тищенко, Н.П.Щибря (СССР). - № 4824410/14 -13. Бюл. № 35 – 27 с.*