

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СУПЕРИОННЫЕ СЕНСОРЫ ВОДОРОДА

Л.С.Леонова, Ю.А.Добровольский

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка.

Для анализа содержания водорода в газах используются химические сенсоры различного типа. В первую очередь следует отметить полупроводниковые сенсоры, которые обладают сравнительно низкой стоимостью, однако их селективность мала и они требуют значительного подогрева, что делает их применение для анализа высоких концентраций водорода проблематичным из-за взрывоопасности.

Для анализа часто используют электрохимические сенсоры водорода различного типа [1-3]. Электрохимические сенсоры водорода по принципу их работы можно разделить на две большие группы: амперометрические (токовые, гальванометрические) и потенциометрические. Первые представляют собой микроэлектролизеры, на одном из электродов которых протекают реакции ионизации или окисления водорода. Ток, проходящий через такую ячейку, пропорционален концентрации водорода в окружающей среде. Несмотря на высокую точность, такие сенсоры имеют ограниченное распространение из-за небольшого срока службы и достаточно узкого интервала концентраций, которые могут быть детектированы.

Потенциометрические сенсоры представляют собой разомкнутый гальванический элемент. В них измеряется разность потенциалов между двумя электродами, один из которых контактирует с окружающей средой, а над другим (газовый электрод сравнения) поддерживается строго постоянное давление водорода. Такие сенсоры обладают более низкой точностью детектирования, однако определяемый диапазон концентраций водорода гораздо более широкий, а срок службы гораздо больше.

По типу ионного проводника, применяемого в ячейке, все электрохимические сенсоры можно разделить на три большие группы: а) жидкостные сенсоры, б) сенсоры на основе полимерных и загущенных электролитов, в) сенсоры на основе твердых электролитов или суперионные сенсоры.

Потенциометрические газовые сенсоры на основе твердых электролитов представляют

собой электрохимические ячейки типа: H_2 , WE/H⁺-SE/RE (1) в которых WE – рабочий электрод – электронный проводник, потенциал которого определяется электрохимической реакцией с участием водорода; H⁺SE – суперионик, сохраняющий свой химический состав в широком интервале колебаний внешних условий, RE – электрод сравнения, потенциал которого постоянен во всех анализируемых средах.

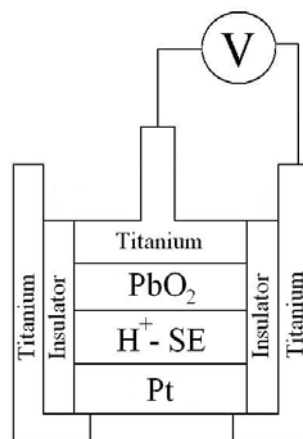


Рис.1. Электрохимическая твердотельная сенсорная ячейка.

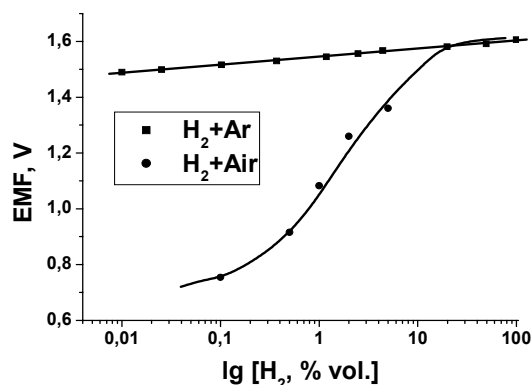


Рис.2. Концентрационные зависимости ЭДС водородных сенсоров в различных водородсодержащих атмосферах.

Если сенсор работает в условиях термодинамического равновесия и на рабочем электроде протекает лишь одна потенциалопределяющая реакция, зависимость

ЭДС сенсора от концентрации детектируемого компонента описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \alpha \lg(C_{\text{gas}}) \quad (2)$$

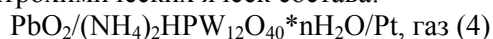
где C_{gas} - концентрация электрохимически активного компонента в газовой фазе. Хотя в общем случае параметры E_0 и α могут быть рассчитаны теоретически, для низкотемпературных сенсоров часто наблюдаются значительные отличия теоретических значений от определенных экспериментально. Такое поведение водородных сенсоров имеет место в смесях водород – электрохимически инертный газ.

В кислородсодержащих средах на рабочем электроде водородных сенсоров протекают процессы восстановления кислорода и окисления водорода, и ЭДС ячейки носит смешанный характер; ее концентрационная зависимость может быть с хорошей точностью описана уравнением:

$$E = E_0 + \alpha \lg(C_{\text{gas}}) + \beta \lg^2(C_{\text{gas}}) \quad (3)$$

Изменение влажности окружающей среды от 15 до 85 относительных % не влияет на параметры уравнений (2) и (3).

Оптимальными с точки зрения состава оказались сенсоры на основе электрохимических ячеек состава:



Сенсоры водорода чувствительны к содержанию монооксида углерода, поэтому измерения концентрации водорода в средах, содержащих количества CO, соизмеряемые с измеряемой концентрацией водорода, невозможны. Изменения температуры от -60 до +60°C для сенсоров водорода не сказываются на их калибровочных характеристиках.

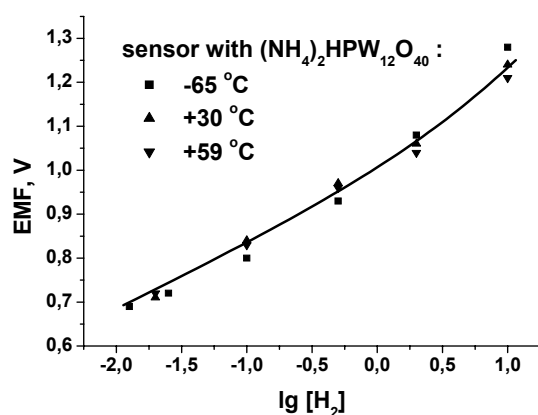


Рис.3. Концентрационные зависимости ЭДС водородного сенсора (4) при различных температурах.

Быстродействие суперionных сенсоров обычно не превышает 1 минуты (рис. 4), диапазон

измеряемых концентраций в зависимости от выбора электродных материалов от 0,001 (0,02) до 10% об.

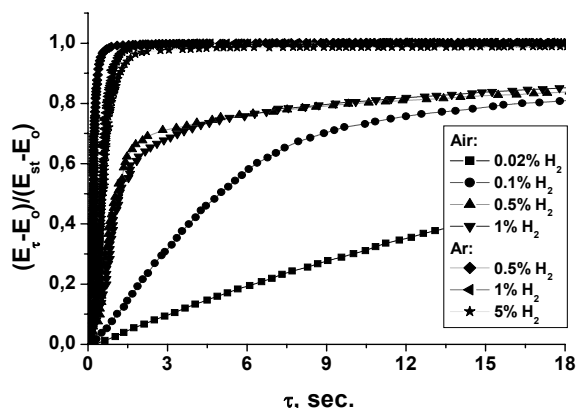


Рис.4. Релаксация потенциала сенсоров водорода в различных газовых средах.

Регулировать чувствительность и селективность сенсоров можно варьируя состав как твердого электролита, так и электродного материала.

Поскольку сенсоры обладают высокими выходными сопротивлениями, для повышения помехоустойчивости в одном корпусе с сенсором помещается потенциометрический усилитель и преобразователь сигнала для передачи на большие расстояния [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект 01-03-97011).

ЛИТЕРАТУРА.

1. Укше А.Е., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Соловьев А.В., Укше Е.А. Потенциометрические анализаторы и сигнализаторы для мониторинга воздушной среды. Метрология, 1991, 6, 3 - 10.
2. Добровольский Ю., Леонова Л., Вакуленко А. Низкотемпературные газовые сенсоры. Машиностроитель. 1995, 6, с.14-17.
3. Dobrovolsky Yu., Leonova L., Vakulenko A. Thermodynamic equilibria and kinetic reversibility of the solid electrolyte/electron conductor/gas boundary at low temperature. Solid State Ionics 86-88 (1996) 1017.