

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2017. № 3. С. 29–36

УДК 621.315.592

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

А.С.Радин, М.А. Феофанова, Ю.А. Малышева

Тверской государственной университет, г. Тверь

Рассматриваются тонкопленочные электрохимические газовые сенсоры на основе вольфрамовых гетерополикислот Доусона 2–18 ряда. Такие сенсоры обеспечивают высокую чувствительность и относительную избирательность для обнаружения дозрывоопасных концентраций водорода и токсического газообразного аммиака, широко использующегося в химической промышленности и холодильной технике в качестве хладоносителя. Их основные преимущества перед существующими аналогами: простота изготовления и обработки сигнала, большой срок службы, устойчивость к агрессивным средам, массогабаритные характеристики и энергопотребление.

Ключевые слова: электрохимические газовые сенсоры, гетерополи-соединения, гетерополикислота Доусона 2–18 ряда.

Напряженная экологическая ситуация требует создания чувствительных и селективных методов анализа. С минимальными затратами оперативно проводить контроль загрязнений атмосферы позволяют газовые сенсоры, работа которых может быть основана на разных механизмах. Одним из наиболее перспективных методов детектирования является использование сенсоров электрохимического типа. Электрические сигналы возникают здесь в склонной к химическим превращениям системе «электронный проводник – электролит». Когда электронный проводник тока (металл, графит, электронный полупроводник) контактирует с ионным проводником (ионным раствором, расплавом, гелем, сгущенным или твердым электролитом) и является относительно него химически активным, то в местах контакта происходит химическая реакция окисления металла, в ходе которой часть электронов переходит из металла в электролит (рис. 1) [1; 2].

Вследствие этого металл заряжается положительно, а электролит – отрицательно, так что между металлом и электролитом возникает разность потенциалов. Если электрическая цепь разомкнута и постоянный электрический ток протекать через систему не может, то довольно быстро устанавливается динамическое равновесие: число электронов, которые переходят из металла в электролит за единицу времени в результате прямой химической электродной реакции, сравнивается с числом электронов, которые переходят из электролита в металл под действием разности потенциалов. При этом протекает

обратная химическая электродная реакция. Разницу потенциалов, которая устанавливается при достижении динамического равновесия, называют электродным потенциалом. Равновесие и, следовательно, значение электродного потенциала зависят от всех факторов, которые могут повлиять на кинетику прямой и обратной электродной химической реакции [2]: энергии активации этой реакции; материала, из которого сделан электронный проводник; состава и концентрации тех ионов в электролите, которые могут вступать в окислительно-восстановительные реакции; природы этих ионов, от их подвижности; температуры электролита и электрода; условий диффузии и перемешивания; наличия источников и стоков участвующих веществ, например, от притока веществ извне или выпадения продуктов реакции в осадок и др. В качестве электролита, как правило, используется раствор серной кислоты или щелочи, есть варианты исполнения с твердыми электролитами. В качестве электродов, как правило, используются каталитически активные драгоценные металлы, в основном платина [3; 4]. Основными недостатками электрохимических сенсоров, которые производятся в настоящее время, являются трудоёмкость в изготовлении из-за сложной конструкции; использование драгметаллов; ограниченный срок службы из-за использования активных электролитов (в среднем от одного года до трех лет). Использование драгметаллов в электродных материалах повышает степень отравляемости сенсора, особенно серосодержащими компонентами. Помимо того, перечисленные выше особенности увеличивают себестоимость изготовления сенсоров [4; 7].

В Тверском государственном университете на кафедре неорганической и аналитической химии была разработана модель тонкопленочного электрохимического сенсора (рис. 2), где в качестве основного каталитически активного материала была использована гетерополикислота 2–18 ряда, имеющая химическую формулу $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$. Углеродный материал, пропитанный гетерополикислотой, закреплен между графитовой пластиной 2 (рис. 2) и перфорированной металлической пластиной 3, которая может быть выполнена из нержавеющей стали, никеля или хрома. К графитовым электродам и перфорированным металлическим пластинам прикреплены токоотводы 4, которые подсоединяют к устройству для измерения электрического тока 5.

Принцип действия пленочного электрохимического твердотельного сенсора заключается в окислении кислородом воздуха легкоокисляемых газообразных веществ [5], в ходе которого в замкнутой цепи между нержавеющей пластиной и графитом возникает электрический ток, регистрируемый измерительными приборами. Газообразные компоненты попадают через перфорированную нержавеющую пластину на поверхность углеродного материала,

пропитанного гетерополикислотой 2–18 ряда, и под действием этих компонентов происходит обратимое изменение заряда анионного комплекса с увеличением или уменьшением электродвижущей силы (ЭДС) в зависимости от концентрации газообразного компонента и его природы [6].

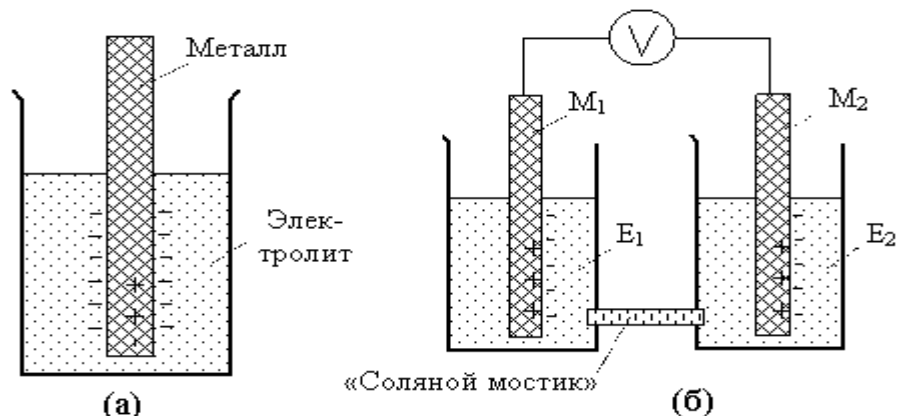


Рис. 1. Электронный проводник тока в контакте с электролитом ("полуэлемент") (а); электрохимический элемент: два электрически соединенных полуэлемента (б)

Были проведены испытания отклика экспериментального образца сенсора на пары аммиака и водорода. При воздействии на сенсор газообразным водородом и аммиаком мы наблюдали возникновение разности потенциалов между электродами, и при подключении микроамперметра в цепи регистрировался электрический ток. Для более детальной проверки изготовленного электрохимического сенсора была собрана электрическая схема, представленная на рис. 3.

Электрические выводы были подключены напрямую к тестеру Masstech M-838 в режиме измерения тока в диапазоне до 200 мкА. Данный режим измерения прибора был выбран для того, чтобы достичь максимальной чувствительности ячейки по отношению к анализируемому компоненту, т. е. практически мы включили ЭХЯ в режим измерения тока короткого замыкания. Из-за того, что фактически анод и катод имеют на себе максимальную электрическую нагрузку, электрохимические процессы идут с максимальной скоростью.

По методике приготовления поверочных смесей [3] были приготовлены поверочные газовые смеси (ПГС) аммиака с воздухом трех концентраций: 20, 60 и 500 мг/м³. Выбранные концентрации были взяты из практических соображений, так как современные требования Ростехнадзора к сигнализаторам аммиака находятся в этом диапазоне концентраций (порог 20 мг/м³ является ПДК для рабочей зоны по аммиаку).

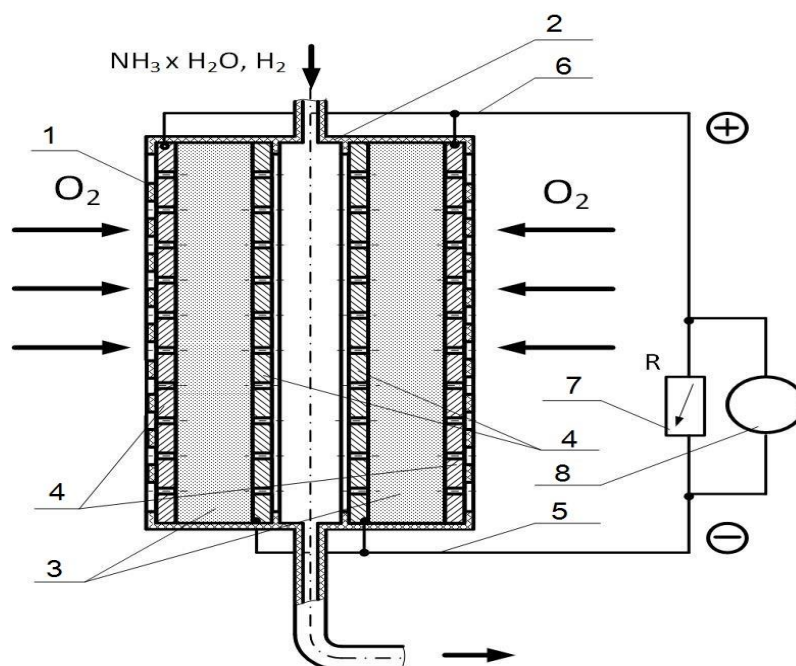


Рис 2. Схема твердотельной электрохимической ячейки (вид сверху): 1 – пластиковый диэлектрический корпус; 2 – пластиковая вставка (газовый тракт); 3 – пористые углеродные пластинчатые электроды; 4 – перфорированные металлические пластины; 5 – электрический вывод комбинированного анода; 6 – электрический вывод комбинированного катода; 7 – резистор; 8 – вольтметр

При температуре окружающего воздуха 25 °С после предварительной продувки ячейки воздухом в неё была подана приготовленная смесь воздуха с аммиаком в концентрации 20 мг/м³, при этом ток составил $I = +1,2$ мкА. Далее в ячейку подали смесь с концентрацией 60 мг/м³, ток в этом случае составил $I = + 7,4$ мкА. При концентрации 500 мг/м³ ток составил $I = 698$ мкА. После этого опять подали чистый воздух и через 2 мин величина силы тока вернулась к своему первоначальному значению ($I = 0$ мкА). На графике (рис. 4) изображена зависимость силы тока ЭХЯ от концентрации аммиака. Аналогичный эксперимент повторили при температуре +5 °С и -10 °С. Результаты экспериментов представлены на графике (рис. 4).

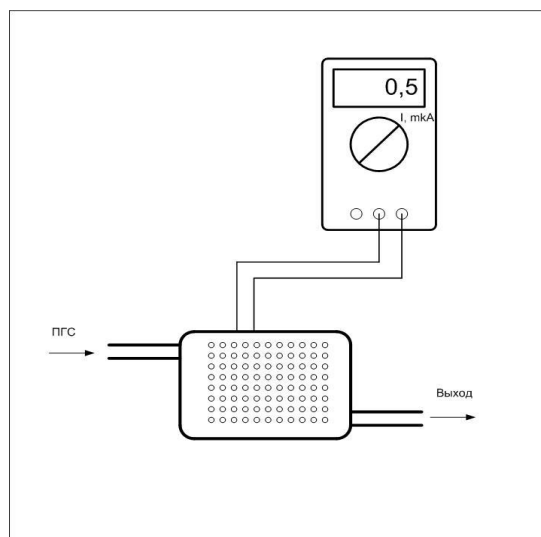


Рис. 3. Схема установки для проверки чувствительности электрохимической ячейки к парам аммиака и водорода

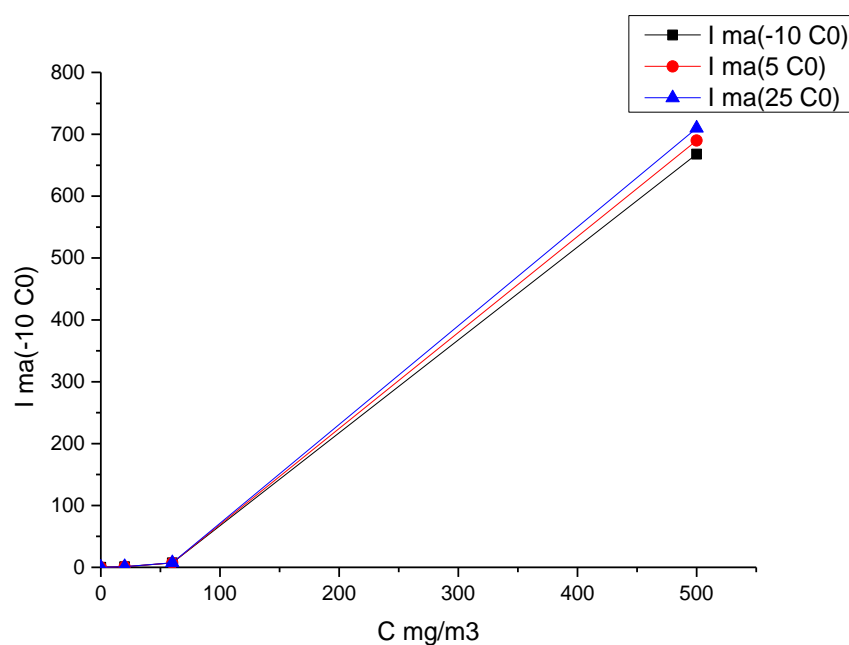


Рис. 4. Общий схематичный график зависимости силы тока от концентрации аммиака и температуры.

Как видно на рис. 4, графики зависимости силы тока от концентрации аммиака и температуры почти идентичны. На основе полученных данных можно сделать вывод, что влияние температуры незначительно.

Для приготовления проверочных газовых смесей водород–воздух был получен чистый водород путем химического взаимодействия воды

и металлического кальция ($\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$). Для создания смеси необходимой концентрации использовалась методика последовательного разбавления чистого водорода атмосферным воздухом. Практически это выглядит следующим образом: некоторое количество чистого водорода отбирается из пробирки шприцем (в ходе работы использовался шприц объемом 160 мл), например, 40 мл, а остальной объем шприца заполняется атмосферным воздухом. Далее выдерживали некоторое время (около 30 с), чтобы смесь газов равномерно перемешалась. Таким путем была получена 25 % воздушно-водородная смесь. Если необходимо получить смеси с меньшей объемной концентрацией водорода, часть полученной смеси выпускали из шприца, оставляя лишь необходимое рассчитанное количество смеси, а освободившийся объем вновь заполняли атмосферным воздухом, к примеру, для получения 10 %-й воздушно-водородной смеси можно использовать полученную ранее 25% смесь. Для этого необходимо спустить 96 мл 25 % смеси, оставив 64 мл, и разбавить ее атмосферным воздухом, благодаря этому в шприце объемом 160 мл будет содержаться 16 мл чистого водорода ($64 \text{ мл} \cdot 0,25 = 16 \text{ мл}$). Таким способом была получена уже 10 % воздушно-водородная смесь. Посредством этой нехитрой методики можно достаточно достоверно получить смеси весьма малых объемных концентраций вплоть до 0,5 ppm.

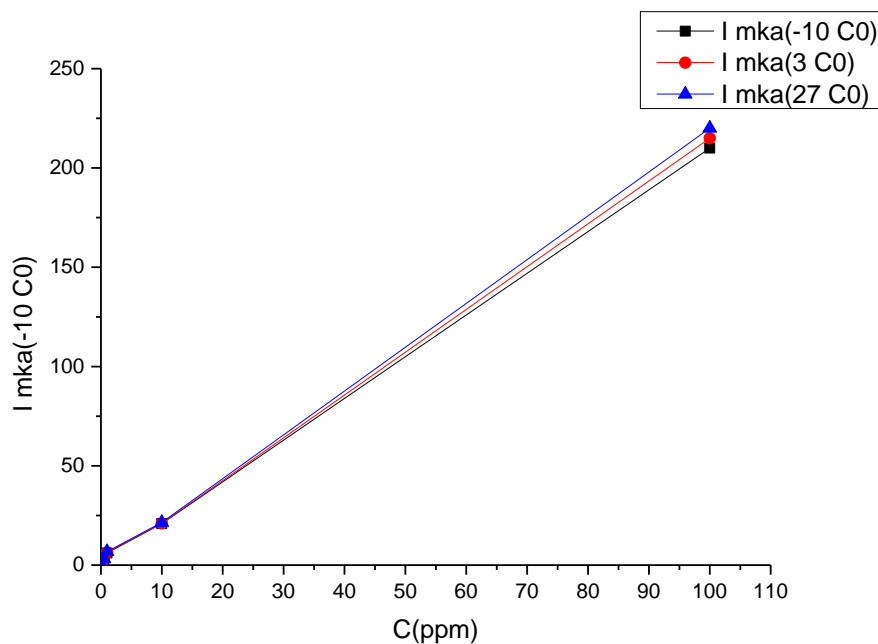


Рис. 5. Общий схематичный график зависимости силы тока от концентрации водорода и температуры

С помощью вышеописанной методики были приготовлены три концентрации воздушно-водородной смеси: 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm. Такой диапазон концентраций водорода оптимален для проверки чувствительности ячейки, а также измерения водорода до взрывоопасных концентраций. Аналогично испытаниям с аммиаком опыты проводились при различных температурах, данные экспериментов представлены на графике (рис. 5).

Как видно из рис. 5, графики, как и в опытах с аммиаком, почти идентичны. На основе полученных данных можно сделать вывод, что влияние температуры в указанном диапазоне (от +25 до -10 °С) на протекающие в ячейке процессы незначительно.

Для проверки избирательности в ячейку была подана 100 % пропано-бутановая смесь из газового баллона, при этом получены следующие показания (таблица):

C = 10 ⁶ ppm. 100 % об.	
№ замера	I (мкА)
1	0
2	-0.2
3	-0.1

На основе полученных данных был сделан следующий вывод: влияние 100 % пропано-бутановой смеси, а также предположительно других предельных углеводородов отсутствует.

В проведенных исследованиях была доказана возможность изготовления простых электрохимических тонкопленочных газовых сенсоров на основе вольфрамовой гетерополикислоты 2–18 ряда. На примере их взаимодействия с газообразным водородом и аммиаком было показано, что на основе вольфрамовой гетерополикислоты 2–18 ряда можно разрабатывать газоанализаторы как на водород и аммиак, так и в перспективе на другие токсические опасные вещества, требующие контроля за их концентрациями.

Список литературы

1. Войтович И., Корсунский В. Национальный открытый университет «Интуит». Курс «Интеллектуальные сенсоры»; Принципы работы электрохимических сенсоров, [Электронный ресурс]. <http://www.intuit.ru/studies/courses/590/446/lecture/9933>. – Загл. с экрана. (Дата обращения: 23.12.2015).
2. Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. № 6. С. 28–44.

3. Газоанализатор взрывоопасных газов многоканальный «Сигма -1». Методика поверки ГКПС 09.00.00.000-МП1. Инструкция ВНИИМС. М., 2000. 12 с.
4. Никольская Е. Ю. Портативные электрохимические сенсоры для газового анализа современное состояние вопроса в Европе и Америке // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2004. №15 С.237-241.
5. Левченко А., Леонова Л., Добровольский Ю. Твердотельные электрохимические сенсоры активных газов // Электроника: наука, технология, бизнес. 2008. № 1. С. 67–71.
6. Заявка на изобретение «Твердотельный электрохимический топливный элемент» № 2016141211.
7. Добровольский Ю. А. Физическая химия новых материалов с высокой протонной проводимостью: автореф. дис. д-ра. хим. наук. Черноголовка, 2008. 40 с.

THIN-FILM ELECTROCHEMICAL GAS SENSORS

A.S. Radin, M.A. Feofanova, Yu.A. Malysheva

Tver State University, Tver

The article discusses the thin-film electrochemical gas sensors based on tungsten heteropolyacids Dawson 2-18 series. Such sensors provide high sensitivity and relative selectivity for the detection of gas concentration of hydrogen and toxic ammonia gas, which is used extensively in the chemical industry and in refrigeration as coolant. The main advantage over existing analogues is the simplicity of manufacture and ease of signal processing, long service life, resistance to aggressive environments, weight and size characteristics and energy consumption.

Keywords: *electrochemical gas sensors, heteropolysaccharide, heteropolyacid Dawson 2-18 series.*

Об авторах:

РАДИН Александр Сергеевич – магистрант химико-технологического факультета, Тверской государственной университет (ТвГУ), lokirk@yandex.ru.

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии, ТвГУ, e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru.

МАЛЬШЕВА Юлия Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры математического и естественнонаучного образования. ТвГУ, e-mail: Malysheva.YA@tversu.ru.